

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-017418

(43)Date of publication of application : 17.01.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/58  
H01M 4/66  
H01M 4/80  
H01M 10/40

(21)Application number : 08-044961

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 01.03.1996

(72)Inventor : YAMADA KAZUO  
MITACHI TAKEHITO  
NISHIMURA NAOTO  
TSUKUDA YOSHIHIRO  
YONEDA TETSUYA

(30)Priority

Priority number : 07 98913 Priority date : 24.04.1995 Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY CARBON ELECTRODE, ITS  
MANUFACTURE AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous secondary battery carbon electrode which has high capacity, a long life, and high safety by sintering graphite particles and carbon material having lower crystalline performance than the same on a metal collector having a catalytic action against carbon graphitization.

SOLUTION: On or under the intervention of a metal collector 15 having a catalytic action against carbon graphitization (for instance, foam nickel), graphite particles 16 (for instance, natural graphite and the like) and carbon material 17 having lower crystalline performance than the same (this precursor is tar or the like) are sintered to manufacture a carbon electrode for a nonaqueous secondary battery. The metal collector 15 is a three dimensional structure body, whose porosity is 60 to 95%, and is made of matrix-like metal wires of 20 to 200  $\mu$ m in thickness. In the particles 16, the average face spacing (d002) of a (002) face by means of an X-ray wide angle diffraction method is set to 0.335 to 0.340nm, the crystal element thickness (Lc) in a (002) face direction is set to 10nm or more, and the crystal element thickness (La) in a (110) face direction is set to 10nm or more. Thereby, the useful carbon electrode is obtained as the negative electrode of the nonaqueous secondary battery.



LEGAL STATUS

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-17418

(43)公開日 平成9年(1997)1月17日

(51)Int.Cl. <sup>o</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 D
	4/04			4/04 A
	4/58			4/58
	4/66			4/66 A
	4/80			4/80 Z
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平8-44961

(22)出願日 平成8年(1996)3月1日

(31)優先権主張番号 特願平7-98913

(32)優先日 平7(1995)4月24日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 山田 和夫

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72)発明者 見立 武仁

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(72)発明者 西村 直人

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74)代理人 弁理士 野河 信太郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池用炭素電極、その製造方法及びそれを用いた非水系二次電池

## (57)【要約】

【課題】 サイクル特性の優れた高容量の非水系二次電池、その負極に使用される炭素電極及び炭素電極の製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の非水系二次電池の負極には、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と該黒鉛粒子より低い結晶性の炭素材料とが焼結されてなる炭素電極が採用される。従って、エネルギー密度が高く、サイクル特性、安全性に優れた非水系二次電池を得ることができる。また本発明の炭素電極の製造方法は、①黒鉛粒子と炭素材料の前駆体を混合し、次いでその混合物を炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体に担持させた後、又は②黒鉛粒子を充填圧縮することにより金属集電体に担持させ、次いで金属集電体に炭素材料の前駆体を含浸させた後、焼成することにより形成されるので、製造工程が簡便であり、かつ製造コストを安くすることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と該黒鉛粒子より低い結晶性の炭素材料とが焼結されてなることを特徴とする非水系二次電池用炭素電極。

【請求項2】 黒鉛粒子が、X線広角回折法による(002)面の平均面間隔( $d_{002}$ )が0.335~0.340nm、(002)面方向の結晶子厚み(Lc)が10nm以上、(110)面方向の結晶子厚み(La)が10nm以上である請求項1記載の非水系二次電池用炭素電極。

【請求項3】 炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体が、鉄、ニッケル、コバルト又はそれらの一つ以上含む合金からなる請求項1又は2項記載の非水系二次電池用炭素電極。

【請求項4】 炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体が、3次元構造体からなる請求項3記載の非水系二次電池用炭素電極。

【請求項5】 3次元構造体が、60~95%の空孔率である請求項4記載の非水系二次電池用炭素電極。

【請求項6】 3次元構造体が、20~200 $\mu$ mの太さのマトリックス状金属線で構成されている請求項4又は5記載の非水系二次電池用炭素電極。

【請求項7】 少なくとも負極、正極及びイオン伝導体からなり、負極が請求項1~6いずれか1つに記載の非水系二次電池用炭素電極であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項8】 黒鉛粒子と炭素材料の前駆体を混合し、次いでその混合物を炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体に担持させた後、焼成することにより、金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と炭素材料とを焼結することを特徴とする非水系二次電池用炭素負極の製造方法。

【請求項9】 炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する3次元構造体からなる金属集電体に黒鉛粒子を充填し、圧縮することにより黒鉛粒子を金属集電体に担持させ、次いで金属集電体に炭素材料の前駆体を含浸させ、焼成することにより、金属集電体介在下で、黒鉛粒子と炭素材料とを焼結することを特徴とする非水系二次電池用炭素負極の製造方法。

【請求項10】 炭素材料の前駆体が、タール又はピッチから選択される請求項8又は9記載の非水系二次電池用炭素負極の製造方法。

【請求項11】 炭素材料の前駆体が、高分子材料を加熱溶融又は溶媒に溶解することにより得られる請求項8又は9記載の非水系二次電池用炭素負極の製造方法。

【請求項12】 炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体が、鉄、ニッケル、コバルト又はそれらの一つ以上含む合金からなる請求項8~11いずれか1つに記載の非水系二次電池用炭素電極の製造方法。

【請求項13】 黒鉛粒子が、X線広角回折法による(002)面の平均面間隔( $d_{002}$ )が0.335~0.340nm、(002)面方向の結晶子厚み(Lc)が10nm以上、(110)面方向の結晶子厚み(La)が10nm以上である請求項8~12いずれか1つに記載の非水系二次電池用炭素電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系二次電池用炭素電極、その製造方法及びそれを用いた非水系二次電池に関する。さらに詳しくは、本発明は、活物質となる炭素材料を直接集電体上に形成させることによる、高容量、長寿命かつ安全性の高い非水系二次電池用炭素電極、その製造方法及びそれを用いた非水系二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子機器、情報機器などの携帯機器の小型化、軽量化が目覚ましく進歩し、それらを駆動する二次電池が非常に重要な部品となってきた。二次電池のうち、リチウム二次電池は、軽量かつ高エネルギー密度を有するため、携帯機器の駆動用電源として有望視され、研究開発が活発に進められている。

【0003】一般にリチウム二次電池は、金属リチウムが負極に用いられている。しかし、この場合、充放電サイクルを繰り返すと金属リチウム上にデンドライトが生成及び成長し、内部短絡を引き起こすため、二次電池化が困難である。また、デンドライトの生成を防ぐために、金属リチウムの代わりに、リチウム・アルミニウム合金などのリチウム合金を負極に使用することが提案されている。しかし、この場合でも充放電サイクルを繰り返す又は深い充放電を行なうと、合金の偏析などが起こるため十分な特性は得られない。

【0004】そこで、炭素材料をホスト材料とし、リチウムイオンの挿入脱離反応を利用した負極を用いた電池が提案され、研究開発が進められ、実用化されてきている。炭素材料を負極に用いたリチウム二次電池は、サイクル特性、安全性に優れている。しかし炭素材料は黒鉛から無定形炭素まで幅広い形態を有すると同時に、炭素材料の物性値も形態に応じて異なる。また、炭素材料の六角網面により形成される微細組織も形態に応じて異なる。形態、物性値及び微細組織が、電極の性能を大きく左右するため、種々の炭素材料が提案されている。

【0005】例えば特開昭61-111907号、特開昭62-90863号などに示される比較的アモルファスな炭素材料を用いた負極や、特開昭60-182670号、特開昭60-221964号、特開平4-155776号、特開平4-115467号などに示される黒鉛系の炭素材料を用いた負極や、特開平4-368778号、特開平5-114421号、特開平5-121066号などのように表面処理した黒鉛系の炭素材料を用

いた負極や、特開平4-280068号、特開平4-342958号などのように、炭素材料の結晶性ではなく、炭素材料の微細組織に着目した負極などがある。

【0006】しかし、これらの炭素材料はすべて粉末又は繊維状のため、炭素電極とする場合には結着剤を混合する必要がある。従って、これら炭素材料は、炭素材料自体の性能はよくても、実際の電極に使用した場合には、サイクル特性に問題を残している。一方、特開昭60-36315号、特開昭62-24555号には、集電体となり得る金属に直接炭素材料を堆積させる方法が提案されている。これら公報では気相成長法により炭素材料が作成されている。気相成長法により作製した炭素材料は、材料自身も優れた特性を示す。特に金属集電体上に直接堆積したものは、結着剤が不要であると同時に集電が良好なため、高容量かつ高いサイクル安定性を示す。

【0007】さらには特開昭59-188578号に示されるような高分子材料の重合に際して触媒作用を有する物質を担持させた負極、あるいは特開昭63-24585号に示されるように、触媒作用のある基板上に炭素材料を堆積させた負極がある。前者は高分子材料を電池活物質とするものであり、触媒作用も高分子の重合に対する触媒作用であるため本発明と意を異にする。一方、後者は高く黒鉛化された炭素材料が低温で堆積すると同時に、基板上に密着性よく堆積するため、高容量かつサイクル特性の優れた炭素電極になることが知られている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述した炭素電極及びその製造方法は、いくつかの課題がある。まず、気相成長法の場合は、コストが高く、堆積させた炭素材料からなる膜の均一性を制御することが難しいなどの問題点を有する。また気相成長法の場合、炭素材料の堆積温度を上げることにより結晶性が上がるが、反応温度を上げると厚膜の炭素電極が得にくくなる。

【0009】また、特開平4-92364号及び特開平5-347155号では、三次元構造体からなる金属集電体に炭素材料の前駆体を含浸させた後、固化させてなる炭素電極が記載されている。これら公報に記載された炭素電極の製造方法では、炭素材料の前駆体から炭素材料への収率が低いため、高密度の炭素電極が得にくい。また空孔率が高いものを使用した場合、炭素化の触媒作用を十分に受けることができず、また熱処理温度も金属集電体を構成する金属の融点以下にしなければならない。そのため、結晶性を上げることができず、十分な放電容量が得られないことなどの問題がある。

【0010】一方、黒鉛粒子などの粉末の炭素材料を活物質として用いた炭素電極も知られている。しかし、この炭素電極は、黒鉛粒子を作製後、粉碎し、適当な結着剤を入れて集電体上に塗布し炭素電極を得るという方法

を取るため、工程が繁雑である。また黒鉛粒子を用いた場合には、初回の充放電時に不可逆容量が存在し、それが電池の高容量化を妨げることとなる。

【0011】上記不可逆容量が形成されることを防ぐために、黒鉛粒子の表面をあらかじめ化学的に還元処理をしたり、黒鉛の表面が非晶質の炭素で覆われている黒鉛粒子を使用するなどの方法が報告されている。これら方法では、初回の充放電効率は改善されるものの、炭素電極の製造のための工程が多いことは上記と同じである。またそれら炭素電極は黒鉛粒子を結着するための結着剤を含んでいるので、エネルギー密度が十分に上がらない。また長期のサイクル特性が十分ではない。そのため、根本的な解決には至っていない。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決すべく鋭意研究を行った結果、以下の様な方法により問題点を解決することが可能であることを見出し、本発明に至った。かくして本発明によれば、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と該黒鉛粒子より低い結晶性の炭素材料とを焼結されることを特徴とする非水系二次電池用炭素電極が提供される。更に、本発明によれば、少なくとも負極、正極及びイオン伝導体からなり、負極が上記非水系二次電池用炭素電極であることを特徴とする非水系二次電池が提供される。

【0013】また、本発明によれば、黒鉛粒子と炭素材料の前駆体を混合し、次いでその混合物を炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体に担持させた後、焼成することにより、金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と炭素材料とを焼結することを特徴とする非水系二次電池用炭素負極の製造方法が提供される。

【0014】更に、本発明によれば、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する三次元構造体からなる金属集電体に黒鉛粒子を充填し、圧縮することにより黒鉛粒子を金属集電体に担持させ、次いで金属集電体に炭素材料の前駆体を含浸させ、焼成することにより、金属集電体介在下で、黒鉛粒子と炭素材料とを焼結することを特徴とする非水系二次電池用炭素負極の製造方法が提供される。

【0015】

【発明の実施の態様】炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体に使用できる金属は、鉄、コバルト、ニッケル又はそれらをつつ以上含む合金が挙げられる。中でもニッケルが、炭化物を作りにくいので集電体として適しており、またコスト的にも好ましい。金属集電体の形状としては、平板状、網目状、発泡状、繊維状のものを押しかためたものなどが挙げられる。なお、本発明における触媒作用とは、炭素材料の前駆体（以下炭素前駆体と称する）が炭素化される過程において、黒鉛化を促進する作用をいう。本発明の発明者等は、更に検討を重ねた結果、特に、網目状、発泡状、繊維状のものを

押しかためたものなどの三次元構造体からなることが、黒鉛粒子及び炭素材料を保持する能力が高い（即ち活物質の充填密度が高い）ので好ましいことを見いだしている。三次元構造体からなる金属集電体を使用することにより、更にサイクル特性の優れた炭素電極を得ることができる。

【0016】更に、三次元構造体が、60～95%の空孔率を有することが好ましい。95%より大きい空孔率の場合、集電効果及び電極の強度等を十分に保つことができない。一方、60%未満の空孔率の場合、炭素電極中に含まれる活物質の密度が低下することとなる。また更に、三次元構造体が、20～200 $\mu\text{m}$ の太さのマトリックス状金属線で構成されていることが好ましい。20 $\mu\text{m}$ 未満の場合は、金属線自体が触媒として作用し炭素中に取り込まれたり、炭素が金属線中に浸炭し、集電体がもろくなる。そのため、集電効果及び電極の強度等を十分に保つことができない。一方、200 $\mu\text{m}$ より太い場合、炭素電極中に含まれる活物質の密度が低下することとなる。

【0017】本発明における炭素電極は、焼結されている黒鉛粒子による充放電容量が、炭素電極の充放電容量の大部分を占める。ここで、本発明に使用できる黒鉛粒子は、X線広角回折法による（002）面の平均面間隔（ $d_{002}$ ）が0.335～0.340nm、（002）面方向の結晶子厚み（ $L_c$ ）が10nm以上、（110）面方向の結晶子厚み（ $L_a$ ）が10nm以上である材料を使用することが好ましい。この材料を用いることにより高容量の炭素電極を得ることができる。

【0018】ここで、電池の容量及び充放電電位に影響をおよぼす要因として、黒鉛粒子の層状構造に関わる物性があげられる。即ち、（002）面の面間隔

（ $d_{002}$ ）、つまり層間距離と、結晶子の大きさである。黒鉛粒子の結晶化度が高くなることによりリチウムのデインターカレーション時の電位がリチウムの電位に近くなるため、より高容量の炭素電極を得ることが期待できる。したがって、リチウム二次電池として組み上げた時、その使用できる電池容量を考えに入れた場合、X線広角回折法による（002）面の平均面間隔

（ $d_{002}$ ）が0.335～0.340nmであることが好ましい。また、 $L_c$ 及び $L_a$ のそれぞれが10nm以下のときは結晶性が低いため、リチウム二次電池として組み上げた時、その使用できる電池容量が小さくなる。

【0019】上記の物性条件を満たす黒鉛粒子としては、例えば天然黒鉛、キッシュグラファイト、石油コークス又は石炭ピッチコークスなどの易黒鉛化性炭素から得られる人造黒鉛、又は、膨張黒鉛などが挙げられる。また黒鉛粒子の形状としては、球状、鱗片状、繊維状又はそれらの粉碎物のいずれであってもよい。特に、球状、鱗片状又はそれらの粉碎物が好ましい。

【0020】更に、黒鉛粒子の粒径は、80 $\mu\text{m}$ 以下で

あることが好ましい。ここで、粒径は、体積を基準とした粒度分布測定により求められた粒度分布において、ピークが存在する粒径を意味する。80 $\mu\text{m}$ より大きい粒径の黒鉛粒子を用いた場合、有効に使われる黒鉛粒子の量、粒子内のリチウムの拡散や、反応サイトの減少などの点から、好ましくない。

【0021】次に、黒鉛粒子及び金属集電体の少なくとも1部を被覆し、黒鉛粒子と焼結される炭素材料は、黒鉛粒子よりも低結晶性を有する炭素材料であればよい。このような炭素材料を使用すれば、黒鉛粒子のみの炭素電極に比べ初回の充放電効率が向上するという効果が得られる。物性的にはX線広角回折法による（002）面の平均面間隔（ $d_{002}$ ）が0.337nm以上、（002）面方向の結晶子厚み（ $L_c$ ）が10nm以下、（110）面方向の結晶子厚み（ $L_a$ ）が10nm以下であることが好ましい。そのような炭素材料となるように焼成条件などを制御することが好ましい。ここで、黒鉛粒子と焼結した炭素材料の物性値とは、黒鉛粒子を混合していない炭素前駆体を用いて炭素電極を製造したときの炭素材料の物性値を測定したものである。但し、製造条件は、黒鉛粒子を混合した場合と、同じ触媒存在下、同じ処理温度及び同じ処理時間である。

【0022】また炭素前駆体の焼成後の黒鉛粒子と焼結している炭素材料の比は、焼結している炭素材料が重量比で50%以下であることが放電容量の点から好ましい。下限は特になく、黒鉛粒子と金属集電体とが電極反応に耐え得るだけの強度が得られる量であればよい。ここで、黒鉛粒子は電位の平坦性を有し、一方焼結している低い結晶性の炭素材料は電位に勾配を有する。従って、両者の重量比を調節することにより電位曲線の形状を制御することができる。よって、任意の電位曲線に制御する目的においては焼結してなる炭素材料が重量比で50%以上であってもよい。

【0023】上記炭素電極は、例えば以下の方法により形成できる。まず、液体又は固体の炭素前駆体と黒鉛粒子とを、任意の溶媒を加えて混合し、得られた混合物を塗布、浸漬などの方法により金属集電体の任意の部分に被覆した後、この被覆物を窒素、アルゴンなどの不活性雰囲気下で焼成することにより形成することができる。また、金属集電体に三次元構造体を使用する場合は黒鉛粒子を金属集電体の任意の部分に充填し、次いで圧縮することにより保持させ、この金属集電体に液体又は固体の炭素前駆体を含浸させ、この後窒素、アルゴンなどの不活性雰囲気下で焼成することにより形成することができる。

【0024】なお、上記2つの方法のうち、金属集電体に三次元構造体を使用する場合は、金属集電体に黒鉛粒子と炭素材料を均一に保持することができ、炭素電極のばらつきを抑えることができるので、得られた二次電池の信頼性が向上する観点から、後者が好ましい。ここ

で、炭素材料は、液相炭素化過程又は固相炭素化過程により形成することができる。炭素前駆体として液体状態のものを用いる場合は、黒鉛粒子とそのまま混合するか又は金属集電体に含浸して用いることができる。更に、重量比、粘度などを制御するために適当な溶剤を用いて希釈した炭素前駆体を用いることも可能である。炭素前駆体として高分子材料のような固体のものを利用する場合は、一旦高分子材料を加熱するか、適当な溶媒に溶解して熔融状態にし、黒鉛粒子と混合するか又は金属集電体に含浸させることが好ましい。

【0025】液相炭素化過程により形成する炭素材料は、タールやピッチなどの炭素材料の原料を不活性雰囲気中で熱処理して、液相で炭素化を進め、その結果形成される炭素である。この方法の昇温速度、減圧、加圧などの熱処理時の圧力雰囲気などは炭素材料の原料によって適宜選択できる。固相炭素化過程により形成する炭素材料は、高分子材料などを熱処理することによって固化させることにより形成される。また炭素材料の形成温度及び炭素化温度は、炭素材料の原料、炭素材料の形成法によってそれぞれ異なるが、炭素材料が形成され始める温度から触媒作用のある金属の融点付近の温度まで使用できる。

【0026】また、液相炭素化過程により炭素材料が形成される場合も、固相炭素化過程により炭素材料が形成される場合も、炭素材料の原料に応じて、炭素材料の形成に先立って200℃～400℃にて、空気などの活性雰囲気下で炭素材料の原料を加熱して耐炎化処理又は不融化处理を施すこともできる。炭素前駆体に加えることのできる溶媒としては、例えばキノリン、ベンゼン、四塩化炭素、N-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。上記炭素電極の製造方法によれば、炭素前駆体を不活性雰囲気中で熱処理するだけでよい。また金属集電体が炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有するので、低い温度での熱処理を行うことができ、そのまま電極として用いることができる。そのため製造工程が簡便でかつコストを低減することができる。

【0027】上記炭素電極を非水系二次電池に使用した場合、イオン伝導体の分解などの副反応が抑えられ、初回の充放電効率がよい。また、黒鉛粒子が活物質となる炭素材料によって金属集電体上又は介在下に直接結合されているため、エネルギー密度が高く、サイクル特性がよい。

【0028】これは上述したように副反応が少ないため、及び表面が低い結晶性の炭素材料で覆われているため、リチウムの挿入・脱離が起こりやすい。また低い結晶性の炭素材料がリチウムの挿入・脱離に伴う膨張収縮を緩和するので、機械的にも優れているなどの理由が考えられる。また炭素電極が結着剤を含まないため乾燥温度にも自由度があり、高温で乾燥すれば時間の短縮などが期待できる。更に本発明によれば、少なくとも負極、

正極及びイオン伝導体からなり、上述した炭素電極を負極として用いることを特徴とする非水系二次電池が提供される。本発明の非水系二次電池における正極は、正極活物質、導電材、結着材及び場合によっては固体電解質などからなる。

【0029】正極活物質としては、例えばリチウムを含有した酸化物を正極活物質として用いることができる。例えば、 $Li_x My N_z O_2$ （ここでMはFe、Co、Ni、Mnのいずれかであり、Nは遷移金属、好ましくは4B族又は5B族の金属であり、 $x$ は $0 \leq x \leq 1$ 、 $y$ は $0 \leq y \leq 1$ 、 $z$ は $0 \leq z \leq 1$ を表す）で表される酸化物を使用することができる。具体的には、 $LiVO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiMnO_2$ などが正極活物質として挙げられる。更に使用できる正極活物質としては、例えば、 $LiMn_{2-x}NyO_4$ （ここでNは遷移金属、好ましくは4B族又は5B族の金属であり、 $x$ は $0 \leq x \leq 2$ 、 $y$ は $0 \leq y \leq 1$ を表す）で表される酸化物を使用することができる。具体的には、 $LiMn_2O_4$ などが挙げられる。

【0030】導電材には、カーボンブラック（アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラックなど）などの炭素類や、グラファイト粉末、金属粉末などを用いることができるがこれに限定されるものではない。結着材には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系ポリマー、合成ゴム類などを用いることができるがこれに限定されるものではない。

【0031】導電材及び結着材の混合比は、正極活物質100重量部に対して、導電材を5～50重量部、結着材を1～30重量部とすることができる。導電材が5重量部より少ない、あるいは結着材が30重量部より多いと、正極の抵抗又は分極などが大きくなり放電容量が小さくなるため実用的なりチウム二次電池が作製できない。導電材が50重量部より多い（但し、混合する導電材の種類により重量部は変わる）と正極内に含まれる活物質量が減るため放電容量が小さくなる。結着材が、1重量部より少ないと結着能力がなくなってしまう。また、結着材が、30重量部より多いと、導電材の場合と同様に、正極内に含まれる活物質量が減り、更に、上記に記載のごとく、正極の抵抗又は分極などが大きくなり放電容量が小さくなるため実用的ではない。なお、正極を作成する場合、結着性を上げるためにそれぞれの結着材の融点前後の温度で熱処理を行なうことが好ましい。

【0032】またイオン伝導体は、例えば有機電解液、高分子固体電解質、無機固体電解質、熔融塩などを用いることができる。この中でも有機電解液を好適に用いることができる。有機電解液の電解質としては、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、6フッ化リン酸リチウム、6フッ化砒素リチウム、トリフルオロメタンスルホ

ン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、塩化アルミニウムなどのリチウム塩が挙げられる。これらのリチウム塩を1種又は2種以上を混合してもよい。

【0033】有機電解液の溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチルなどのエステル類や、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの置換テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどのエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリルなどが挙げられる。これら溶媒は1種又は2種以上の混合してもよい。上記溶媒に電解質を溶解することによって有機電解液を調製することができる。但し、有機電解液を調製する際に使用する溶媒及び電解質は、上記に掲げたものに限定されない。

【0034】これらイオン伝導体を保持するためにセパレーターが使用される。セパレーターとしては、電気絶縁性の合成樹脂繊維、ガラス繊維、天然繊維などの不織布又は織布、アルミナなどの粉末の成形体などが挙げられる。中でもポリエチレン、ポリプロピレンなど合成樹脂の不織布が品質の安定性などの点から好ましい。これら合成樹脂の不織布からなるセパレーターには、電池が異常発熱した場合に、セパレーターが熱により熔融し、正極と負極の間を遮断する機能を付加したものもあり、安全性の観点からこれらも好適に使用することができる。セパレーターの厚みは特に限定はないが、必要量のイオン伝導体を保持することが可能で、かつ正極と負極との短絡を防ぐ厚さがあればよく、通常0.01~1mm程度のものをを用いることができ、好ましくは0.02~0.05mm程度である。上記により得られた本発明の二次電池は、エネルギー密度が高く、サイクル特性、安全性に優れている。

#### 【0035】

【実施例】以下実施例により発明を具体的に説明する。尚、X線広角回折法による結晶子の大きさ(Lc、La)を測定する方法は、公知の方法、例えば“炭素材料実験技術 1 p55~63 炭素材料学会編(科学技術社)”又は特開昭61-111907に記載された方法によって行った。また、結晶子の大きさを求める形状因子Kは0.9とした。更に、粒径はレーザー回折式粒度分布計を用いて測定し、粒度分布においてピークがある部分を粒径とした。

#### 【0036】実施例1

一般的にピッチなどの液状の炭素前駆体を用いる場合、黒鉛粒子とそのまま混合してもよい。また適当な溶剤を加えて粘度を調整する事も可能である。実施例1では、触媒作用のある金属集電体として面積 $4 \times 2 \text{ cm}^2$ 、厚

さ $50 \mu\text{m}$ のニッケル箔を用いた。黒鉛粒子(マダガスカル産天然黒鉛、鱗片状、粒径 $11 \mu\text{m}$ 、 $d_{002}$ は $0.337 \text{ nm}$ 、Lcは $27 \text{ nm}$ 、Laは $17 \text{ nm}$ 、比表面積 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ )と炭素前駆体としてピッチのキノリン可溶分を用い重量比で95:25となるように混合した。

【0037】その混合物を、上記ニッケル箔に $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$ となるように塗布した。次いでその金属集電体を窒素雰囲気下、 $300^\circ\text{C}$ にて2時間焼成し、続けて温度を $1000^\circ\text{C}$ まで上げ、5時間焼成し、炭素電極を得た。同条件にてピッチのキノリン可溶分のみを焼成した場合の炭素収率は20%であった。得られた炭素電極の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は95:5であった。炭素電極の全炭素量(黒鉛粒子及びそれを被覆する炭素材料を含む)は $117.2 \text{ mg}$ であり、厚み $276.4 \mu\text{m}$ であった。また、この炭素電極の単位体積中の炭素の量(以下電極の活物質密度と記す)は $0.85 \text{ g/cm}^3$ であった。

【0038】更に、得られた炭素電極に集電タブをとりつけ、評価用の電極とし、 $150^\circ\text{C}$ にて5時間減圧乾燥を行った後、電極評価を行った。評価は、3極法を用い、対極及び参照極にリチウムを用いた。イオン伝導体は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの1:1混合溶媒に $1 \text{ mol dm}^{-3}$ の過塩素酸リチウムを溶解したものを使用した。充放電試験は、 $30 \text{ mA g}^{-1}$ の電流値にて0Vまで充電を行い、続いて1.5Vまで放電を行った。このような方法によって炭素電極のサイクル特性を調べた。結果を図1に示す。

#### 【0039】実施例2

触媒作用のある金属基板として $4 \times 2 \text{ cm}^2$ の発泡状ニッケルを用いた。また、炭素前駆体は、実施例1と同様にピッチのキノリン可溶分を使用した。更に、黒鉛粒子は、実施例1と同様にマダガスカル産の天然黒鉛、鱗片状、粒径 $11 \mu\text{m}$ 、 $d_{002}$ は $0.337 \text{ nm}$ 、Lcは $27 \text{ nm}$ 、Laは $17 \text{ nm}$ 、比表面積 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ を使用した。

【0040】炭素前駆体と黒鉛粒子を重量比で25:95となるように混合した。これを発泡ニッケルに充填し、実施例1と同様の条件にて焼成し、炭素電極を得た。得られた炭素電極の構造を図2に示す。図2中、Aは炭素電極の拡大図であり、15は発泡ニッケル、16は低い結晶性の炭素材料、17は黒鉛粒子を示している。図2から、発泡ニッケル15の孔中に黒鉛粒子17が分散し、発泡ニッケル15と黒鉛粒子17とが低い結晶性の炭素材料16で被覆されると共に結合されていることが判る。イオン伝導体にプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの等容積溶媒を用いた以外は実施例1と同様の方法にて電極を作製し評価した。結果を図1に示す。

#### 【0041】比較例1

黒鉛粒子としてマダガスカル産の天然黒鉛粒子(鱗片

状、粒径 $11\mu\text{m}$ 、 $d_{002}$ は $0.337\text{nm}$ 、 $L_c$ は $27\text{nm}$ 、 $L_a$ は $17\text{nm}$ 、比表面積 $8\text{m}^2/\text{g}$ )を用いた。

【0042】まず黒鉛粒子全量に対して10重量部のポリフッ化ビニリデンとN-メチル-2-ピロリドンを混合することにより、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを溶解した。そこへ活物質である黒鉛粒子を混合、混練することにより活物質のペーストを得た。得られたペーストを銅箔集電体の両面に塗布し、これを $60^\circ\text{C}$ で乾燥させた、この後、溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンを完全に除去すると同時に結着性を高めるために $240^\circ\text{C}$ で熱処理を行い、炭素電極を得た。得られた炭素電極をプレスし、さらに水分除去のために $200^\circ\text{C}$ で減圧乾燥したものを評価試験用の電極とした。得られた電極の表面積は $5\text{cm}^2$ 、電極の厚みが $135\mu\text{m}$ (集電体の厚みが $50\mu\text{m}$ )、電極の活物質密度は $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ であった。このようにして得られた電極について実施例1と同様の評価を行った。

#### 【0043】比較例2

発泡ニッケルにピッチのキノリン可溶分を含浸し実施例1と同様の条件にて焼成し、炭素電極を得た。得られた炭素電極をプレスし評価用の電極とした。電極の厚みは $324\mu\text{m}$ であり、そのときの電極の活物質密度は $0.42\text{g}/\text{cm}^3$ であった。このようにして得られた電極を実施例1と同様の評価を行った。結果を図1に示す。

#### 【0044】実施例3

黒鉛粒子と炭素前駆体としてのピッチのキノリン可溶分の仕込量を重量比 $85:75$ とした以外は実施例2と同様の方法にて炭素電極を得た。得られた炭素電極中の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料の重量比は $85:15$ であった。この炭素電極を実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

#### 【0045】実施例4

黒鉛粒子と炭素前駆体としてのピッチのキノリン可溶分の仕込量を重量比で $75:125$ とした以外は実施例2と同様の方法にて炭素電極を得た。得られた炭素電極中の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料の重量比は $75:25$ であった。このようにして得られた炭素電極を実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

#### 【0046】実施例5

黒鉛粒子と炭素前駆体としてのピッチのキノリン可溶分の仕込量を重量比で $65:175$ とした以外は実施例2と同様の方法にて炭素電極を得た。得られた炭素電極中の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は $65:35$ であった。このようにして得られた炭素電極を実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

#### 【0047】実施例6

黒鉛粒子と炭素前駆体としてのピッチのキノリン可溶分の仕込量を重量比で $60:200$ とした以外は実施例2と同様の方法にて炭素電極を得た。得られた電極中の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は $60:40$ であった。このようにして得られた炭素電極を実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

#### 【0048】実施例7

黒鉛粒子と炭素前駆体としてのピッチのキノリン可溶分の仕込量を重量比で $55:225$ とした以外は実施例2と同様の方法にて炭素電極を得た。得られた炭素電極中の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は $55:45$ であった。このようにして得られた炭素電極を実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

#### 【0049】比較例3

黒鉛粒子と炭素前駆体としてのピッチのキノリン可溶分の仕込量を重量比で $45:275$ とした以外は実施例2と同様の方法にて炭素電極を得た。得られた炭素電極中の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は $45:55$ であった。このようにして得られた炭素電極を実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

#### 【0050】比較例4

黒鉛粒子として球状炭素(粒径 $6\mu\text{m}$ 、 $d_{002}$ は $0.342\text{nm}$ 、 $L_c$ は $1.8\text{nm}$ 、 $L_a$ は $1.2\text{nm}$ 、比表面積 $5\text{m}^2/\text{g}$ )を用いた以外は実施例2と同様に炭素電極を作製した。そのときの炭素電極の厚みは $345\mu\text{m}$ で、活物質密度は $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ であった。その炭素電極について実施例1と同様の方法にて評価した。結果を表1に示す。

#### 【0051】

#### 【表1】

	電極厚み	電極中の活物質密度	放電容量(mAh/cc)
実施例 2	350.2	1.12	342
実施例 3	342.6	1.05	331
実施例 4	338.2	1.01	318
実施例 5	361.3	0.92	298
実施例 6	348.5	0.88	274
実施例 7	344.1	0.81	248
実施例 8	220	0.86	302
実施例 9	315	0.92	328
比較例 2	324.6	0.42	186
比較例 3	318.1	0.61	192
比較例 4	311.5	0.72	167

【0052】実施例の2～7、比較例の3、4が示すように炭素電極中の黒鉛粒子の量は重量比で50%以上であることが高容量密度の炭素電極が得られるので好ましいことがわかる。また黒鉛粒子のかわりに結晶性の低い炭素をもちいると容量密度が低くなることがわかる。

#### 【0053】実施例 8

触媒作用のある金属集電体として厚さ50 $\mu$ mのステンレス箔（ニラコ社製SUS302）を使用し、黒鉛粒子として球状黒鉛粒子（粒径6 $\mu$ m、 $d_{002}$ は0.337nm、 $L_c$ は13nm、 $L_a$ は11nm、比表面積8m<sup>2</sup>/g）を用いた。次に、炭素前駆体としてのポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、そこへ黒鉛粒子を混合し、ペーストとした。そのペーストを金属集電体に塗布し、窒素気流中300℃にて2時間保持した。その後1000℃まで昇温し、その温度にて3時間保持することにより炭素電極を得た。イオン伝導体としてエチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラクトンとの1:1混合溶媒に1mol dm<sup>-3</sup>の過塩素酸リチウムを溶解したものをを用いた以外は実施例1と同様の方法

にて得られた炭素電極を評価した。結果を図1に示す。

#### 【0054】実施例 9

触媒作用のある金属集電体として4 $\times$ 2cm<sup>2</sup>の発泡状ニッケルを用い、黒鉛粒子としては人造黒鉛粒子（ロンザ社、KS-25、鱗片状、粒径8 $\mu$ m、 $d_{002}$ は0.336nm、 $L_c$ は25nm、 $L_a$ は16nm、比表面積12m<sup>2</sup>/g）を用いた。ついで炭素前駆体としての塩化ビニル樹脂の粉末をテトラヒドロフランに溶解し、上記黒鉛粒子と混合した。それを発泡ニッケルに含浸させ、実施例1と同様の条件にて焼成して炭素電極を得た。得られた炭素電極について実施例1と同様の評価を行った。結果を図1に示す。

【0055】上記実施例1～9及び比較例1～4で使用した黒鉛粒子の各物性値、炭素前駆体の種類、焼結後の黒鉛粒子と炭素材料の重量比（黒鉛粒子：炭素材料）を表2にまとめた。

#### 【0056】

【表2】

	黒鉛粒子			炭素材料 の 前駆体	焼結後の 重量比 黒鉛粒子：炭素材料
	d002	La	Lc		
実施例 1	0.337	17	27	ピッチ	95 : 5
実施例 2	0.337	17	27	ピッチ	95 : 5
比較例 1	0.337	17	27	—	—
比較例 2	—	—	—	ピッチ	0 : 100
実施例 3	0.337	17	27	ピッチ	85 : 15
実施例 4	0.337	17	27	ピッチ	75 : 25
実施例 5	0.337	17	27	ピッチ	65 : 35
実施例 6	0.337	17	27	ピッチ	60 : 40
実施例 7	0.337	17	27	ピッチ	55 : 45
比較例 3	0.337	17	27	ピッチ	45 : 55
比較例 4	0.342	1.3	1.8	ピッチ	95 : 5
実施例 8	0.337	11	13	PVDF	96 : 4
実施例 9	0.336	16	25	塩化ビニル	96 : 4

【0057】なお、比較例 1 は従来の炭素電極作製方法により作製された炭素電極と本発明の炭素電極を比較するために行われ、比較例 2 は黒鉛粒子を含まない炭素電極と本発明の炭素電極を比較するために行われている。また、実施例 3～7 及び比較例 3～4 は黒鉛粒子と炭素材料の重量比を決定するために行われている。更に、実施例 8 及び 9 は炭素前駆体を実施例 1 と異ならせて作製した炭素電極を示している。

#### 【0058】実施例 10

触媒作用のある金属集電体として面積  $4 \times 2 \text{ cm}^2$ 、空隙率 80% 及び金属線の太さ  $50 \mu\text{m}$  の発泡ニッケルを用いた。黒鉛粒子（マダガスカル産天然黒鉛、鱗片状、粒径  $11 \mu\text{m}$ 、 $d_{002}$  は  $0.337 \text{ nm}$ 、 $L_c$  は  $27 \text{ nm}$ 、 $L_a$  は  $17 \text{ nm}$ 、比表面積  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ ）と炭素前駆体としてピッチのキノリン可溶分を用い重量比で 90 : 50 となるように混合した。

【0059】その混合物を、上記発泡ニッケルに充填した。次いでその金属集電体を窒素雰囲気下、 $300^\circ\text{C}$  にて 2 時間焼成し、続けて温度を  $1000^\circ\text{C}$  まで上げ、5 時間焼成した。得られた焼成体を圧縮することにより、炭素電極を得た。同条件にてピッチのキノリン可溶分のみを焼成した場合の炭素収率は 20% であった。得られ

た炭素電極の黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は 9 : 1 であった。炭素電極の全炭素量（黒鉛粒子及びそれを被覆する炭素材料を含む）は  $102.3 \text{ mg}$  であり、厚み  $116.5 \mu\text{m}$  であった。また、この炭素電極の単位体積中の炭素の量（以下電極の活物質密度と記す）は  $1.10 \text{ g/cm}^3$  であった。

【0060】更に、得られた炭素電極に集電タブをとりつけ、評価用の電極とし、 $150^\circ\text{C}$  にて 5 時間減圧乾燥を行った後、電極評価を行った。評価は、3 極法を用い、対極及び参照極にリチウムを用いた。イオン伝導体は、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの 1 : 1 混合溶媒に  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  の過塩素酸リチウムを溶解したものを使用した。充放電試験は、 $30 \text{ mA g}^{-1}$  の電流値にて 0 V まで充電を行い、続いて  $1.5 \text{ V}$  まで放電を行った。このような方法によって炭素電極のサイクル特性を調べた。結果を図 3 に示す。なお、実施例 1 のサイクル特性も比較のために図 3 に示している。この図から判るように、金属集電体として三次元構造体を用いることにより、炭素電極に含まれる活物質の密度を上げることができ、高容量密度の炭素電極を得ることができる。また、炭素の脱落が少ないため、サイクル特性も優れた炭素電極を得ることができる。

## 【0061】実施例11

触媒作用のある金属集電体として、空孔率96%、93%、70%、60%及び55%（それぞれ金属線太さ平均50 $\mu$ m）のものをを用いた以外は実施例10と同様の条件で炭素電極を作成した。更に、実施例10と同様にして容量密度を測定した。その結果を図4に示す。なお、空孔率96%の炭素電極は圧縮した際に、くずれてしまい容量密度を測定することができなかった。

## 【0062】実施例12

触媒作用のある金属集電体として、金属線の太さ平均15 $\mu$ m、30 $\mu$ m、100 $\mu$ m、180 $\mu$ m及び220 $\mu$ m（それぞれ空孔率85%）のものをを用いた以外は実施例10と同様の条件で炭素電極を作成した。更に、実施例10と同様にして容量密度を測定した。その結果を図5に示す。なお、金属線の太さ平均15 $\mu$ mの炭素電極は圧縮した際に、くずれてしまい容量密度を測定することができなかった。上記実施例11及び12から判るように、三次元構造体を金属集電体として使用する場合には、空孔率が60~95%及び/又は金属線の太さが平均20~200 $\mu$ mのものを使用することにより、高い強度を有し、容量密度（300mAh/cm<sup>3</sup>以上）の大きい炭素電極が得られることが判る。

## 【0063】実施例13

実施例10と同じ金属集電体に、黒鉛粒子（マダガスカル産天然黒鉛、鱗片状、粒径11 $\mu$ m、 $d_{002}$ は0.337nm、 $L_c$ は27nm、 $L_a$ は17nm、比表面積8m<sup>2</sup>/g）を充填した。それを圧縮することにより三次元構造体中に黒鉛粒子を保持させた。黒鉛粒子を保持した三次元構造体に、炭素前駆体としてピッチのキノリン可溶分を含浸させた。この後、実施例10と同様にして炭素電極を得た。得られた炭素電極の重量変化から計算すると、黒鉛粒子と、黒鉛粒子と焼結している炭素材料との重量比は9:1であった。炭素電極の全炭素量（黒鉛粒子及びそれを被覆する炭素材料を含む）は115.3mgであり、厚み112.6 $\mu$ mであった。また、この炭素電極の単位体積中の炭素の量（以下電極の活物質密度と記す）は1.28g/cm<sup>3</sup>であった。

【0064】この後、実施例10と同様の方法にて得られた炭素電極を評価した。結果を図3に示す。実施例13の製造方法により得られた炭素電極は、内部まで炭素材料が充填されており、サイクル試験による容量密度の劣化が抑制できることが判る。なお、実施例10の炭素電極と比較すると、実施例13の方が内部まで炭素材料が充填されていることが判った。このことから、容量密度の劣化がより抑制できるのは、充放電の繰り返しによる炭素材料の脱落がより少なくなるためであると考えられる。

## 【0065】実施例14

一般的に正極は、正極活物質、導電材及び結着剤を混合することにより作製される。導電材にはカーボンブラッ

クや黒鉛などの炭素、又は金属粉末、金属ウールなどの金属材料などが適宜使用される。結着剤は粉末のまま混合することもできるが、より分散性を高め結着性を向上させるために溶媒に分散されたものや、溶解したものを溶媒に混合する場合もある。またそのように溶媒に分散又は溶解したものをを用いた場合には、真空処理又は熱処理などの手段によって取り除く必要がある。さらに結着剤の種類によっては融点付近の温度で熱処理することによりさらに結着性を高めることも可能である。

【0066】本実施例では正極活物質としてのLiCoO<sub>2</sub> 100重量部に対して、導電剤としてのアセチレンブラックを10重量部及び結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末を10重量部混合し、これを15 $\phi$ のペレットに成形したものを正極として用いた。この正極の厚みは0.8mmであった。イオン伝導体には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの1:1混合溶媒に1mol/dm<sup>3</sup>のLiPF<sub>6</sub>を溶解したものをを用いた。

【0067】セパレーターにはポリプロピレンの不織布を用いた。負極として実施例2と同様の操作により得られた炭素電極を15 $\phi$ に打ち抜いたものをを用い（厚み0.5mm）、図6に示されるコイン型電池（20mm $\phi$ 、厚み20mm）を作製した。充放電試験は、1mAの定電流で行い、充放電の電位範囲は2.7~4.1Vとした。また電池の構成としては正極を過剰に入れ、負極の容量にて規制されるようにした。ついで作製した電池についてサイクル特性を調べた。結果を図7に示す。

## 【0068】実施例15

実施例9と同様の操作により得られた炭素電極を15mm $\phi$ に打ち抜いたもの（厚み0.5mm）を負極に用いた以外は、実施例14と同様にして電池を作製し、サイクル特性を調べた。結果を図7に示す。

## 【0069】実施例16

実施例2と同様の操作により得られた炭素電極を7 $\times$ 4mm<sup>2</sup>の大きさに切りだし負極とした。そのときの負極の厚みは350 $\mu$ m、このときの炭素電極の活物質密度は1.02g/cm<sup>3</sup>であった。

【0070】次いで正極活物質として炭酸リチウム、炭酸コバルト及び三酸化アンチモンをリチウム原子とコバルト原子、アンチモン原子の比で1:0.95:0.05になるようにそれぞれ秤量した。これを乳鉢で混合した後、空气中900℃で20時間焼成し、その後乳鉢で粉碎することにより正極活物質の粉末を得た。この活物質は、LiCo<sub>0.95</sub>Sb<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>の組成を有していた。このようにして得られた材料を正極材料として用い実施例14と同様の操作により正極を作製した。

【0071】そのようにして得られた正極を7 $\times$ 4mm<sup>2</sup>の大きさに切りだし、負極の両側に配置した。それをアルミニウムからなるラミネートフィルムを用いて熱融着により封口し、図8に示す薄型電池を作製した。ここ

で、図8中、9は負極、10は正極、11はセパレータ、12は正極集電板、13は負極集電板、14はラミネートパックを示している。得られた電池のサイクル特性を調べた。結果を図7に示す。

#### 【0072】比較例5

比較例1と同様の操作にて作製した炭素電極を15mmφの大きさに打ち抜き、実施例14と同様の方法にてコイン型電池を作製した。得られた電池についてサイクル特性を調べた。結果を図7に示す。

#### 比較例6

比較例2と同様の操作にて作製した炭素電極を15mmφの大きさに打ち抜き、実施例14と同様の方法にてコイン型電池を作製した。得られた電池についてサイクル特性を調べた。結果を図7に示す。

#### 【0073】実施例17

実施例10の炭素電極を使用すること以外は、実施例14と同様の方法にてコイン型電池を作製した。得られた電池についてサイクル特性を調べた。結果を図9に示す。

#### 実施例18

実施例13の炭素電極を使用すること以外は、実施例14と同様の方法にてコイン型電池を作製した。得られた電池についてサイクル特性を調べた。結果を図9に示す。

#### 実施例19

実施例1の炭素電極を使用すること以外は、実施例14と同様の方法にてコイン型電池を作製した。得られた電池についてサイクル特性を調べた。結果を図9に示す。図9から判るように、実施例19の二次電池に対して、炭素電極に三次元構造体を使用した実施例17の方がよりサイクル数を向上させることができる。また更に、実施例18のように三次元構造体に黒鉛粒子を充填・圧縮し、その後炭素前駆体を含浸させ焼結させた炭素電極を使用すればよりサイクル数を向上させることができる。

#### 【0074】

【発明の効果】本発明の非水系二次電池用炭素電極は、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と該黒鉛粒子より低い結晶性の炭素材料とが焼結されてなることを特徴とするので、非水系二次電池に使用した場合、イオン伝導体の分解などの副反応が抑えられ、初回の充放電効率がよい。また、黒鉛粒子が、活物質となる炭素材料と金属集電体上又は介在下に焼結されているため、エネルギー密度が高く、サイクル特性がよい。これは、上述の副反応が抑えられることと、炭素電極の表面が低結晶性の炭素材料からなるので、リチウムの挿入・脱離が起こりやすいためであると考えられる。更にまた、低結晶性の炭素材料が挿入・脱離に伴う膨張収縮を緩和するので、機械的にも優れている。また炭素電極に結着剤を含まないため乾燥温度にも自由度があり、高温で乾燥すれば時間の短縮などが期

待できる。

【0075】更に、黒鉛粒子が、X線広角回折法による(002)面の平均面間隔( $d_{002}$ )が0.335~0.340nm、(002)面方向の結晶子厚み( $L_c$ )が10nm以上、(110)面方向の結晶子厚み( $L_a$ )が10nm以上であることにより、より高容量の炭素電極を得ることができる。また、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体が、鉄、ニッケル、コバルト又はそれらをつつ以上含む合金からなることにより、低温で熱処理できるので、熱処理による悪影響のない金属集電体からなる炭素電極を得ることができる。

【0076】更に、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体が、ニッケルの三次元構造体からなることにより、熱処理工程において炭化物が形成されにくく、コスト的にも安い炭素電極が得られる。また、炭素電極中の活物質の密度を上げることができると共に、活物質を密着性よく保持させることができるので、サイクル特性を向上させることができる。また、三次元構造体が、60~95%の空孔率及び/又は20~200 $\mu$ mの太さのマトリックス状金属線で構成されていることにより、集電効果及び電極の強度等を十分に保つことができる。また、炭素電極中に含まれる活物質の密度を増加させることができる。本発明の非水系二次電池は、少なくとも負極、正極及びイオン伝導体からなり、負極が上記記載の非水系二次電池用炭素電極であることを特徴とするので、エネルギー密度が高く、サイクル特性、安全性に優れた非水系二次電池を得ることが可能となる。

【0077】本発明の非水系二次電池用炭素負極の製造方法は、以下の2通りの方法からなる。まず、黒鉛粒子と炭素材料の前駆体を混合し、次いでその混合物を炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する金属集電体に担持させた後、焼成することにより、金属集電体上又は介在下で、黒鉛粒子と炭素材料とを焼結することを特徴とする。また、炭素の黒鉛化に対して触媒作用を有する三次元構造体からなる金属集電体に黒鉛粒子を充填し、圧縮することにより黒鉛粒子を金属集電体に担持させ、次いで金属集電体に炭素材料の前駆体を含浸させ、焼成することにより、金属集電体介在下で、黒鉛粒子と炭素材料とを焼結することを特徴とする。

【0078】従って、炭素前駆体を不活性雰囲気中で熱処理するだけでよく、また触媒作用の効果により低い温度での熱処理でよく、そのまま炭素電極として用いることができる。従って、製造工程が簡便でかつコストを安くすることができる。また、後者の方法では、炭素電極に含まれる活物質の密度を上げることができ、より高容量密度の炭素電極を得ることができる。更に、炭素電極を均一性よく製造できるので、炭素電極間のばらつきを抑えることができる。従って、二次電池に使用した際の信頼性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1、2、8、9、比較例1、2のサイクル特性を示す図である。

【図2】実施例2の炭素電極の構造を示す図である。

【図3】実施例1、10、13のサイクル特性を示す図である。

【図4】実施例11の金属集電体の空孔率と容量密度の関係を示す図である。

【図5】実施例12の金属集電体の金属線の太さの平均と容量密度の関係を示す図である。

【図6】本発明のコイン型電池の縦断面図である。

【図7】実施例14～16、比較例5、6のサイクル特性を示す図である。

【図8】本発明の薄型二次電池の縦断面図である。

【図9】実施例17～19のサイクル特性を示す図である。

【符号の説明】

1 負極集電板

2 負極

3 セパレーター

4 正極

5 正極集電板

6 封口パッキン

7 電池容器蓋

8 電池容器

9 負極

10 正極

11 セパレーター

12 正極集電板

13 負極集電板

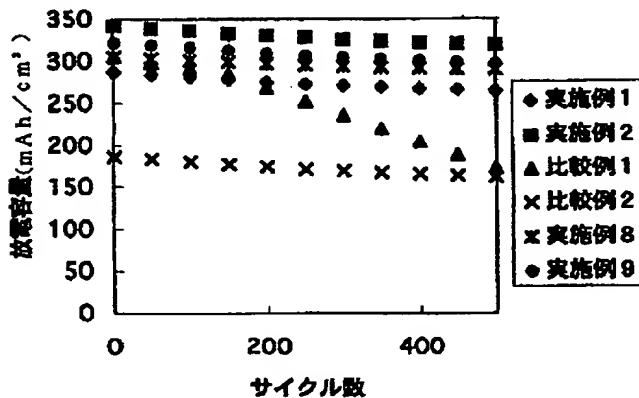
14 ラミネートパック

15 発泡ニッケル

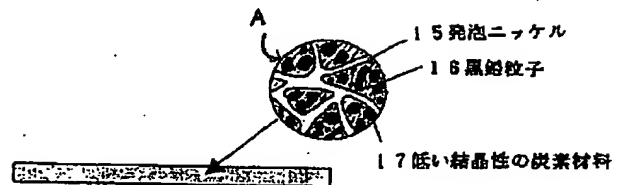
16 黒鉛粒子

17 低い結晶性の炭素材料

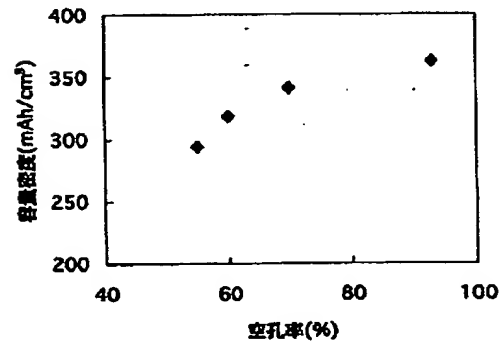
【図1】



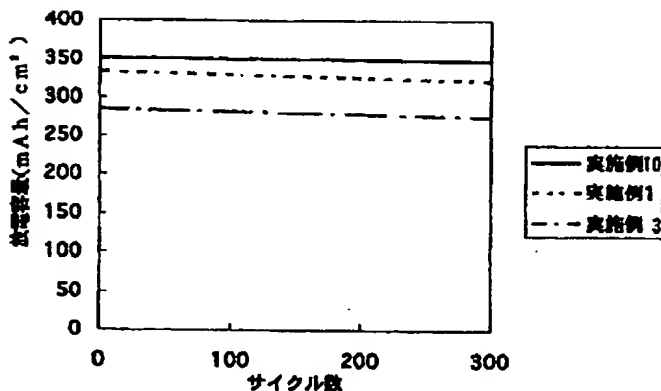
【図2】



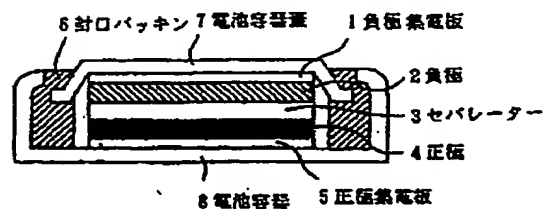
【図4】



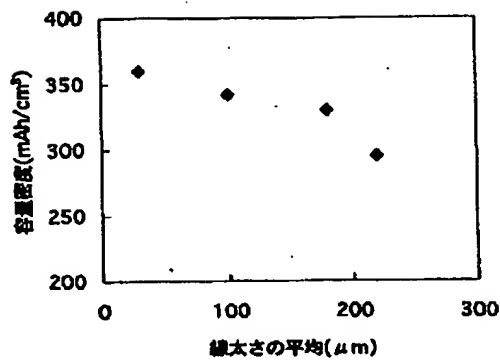
【図3】



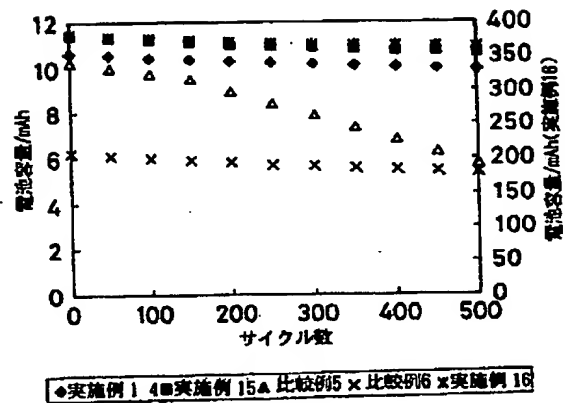
【図6】



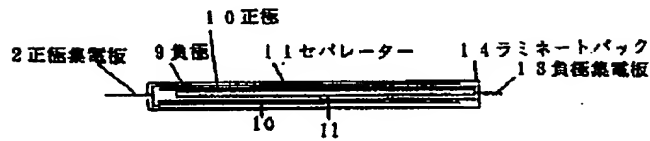
【図5】



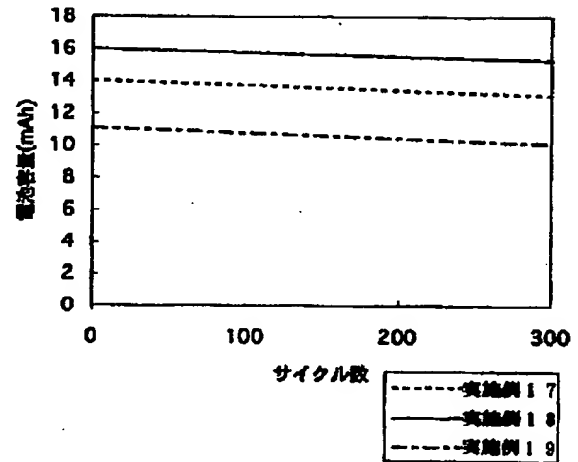
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
H 0 1 M 10/40

識別記号 庁内整理番号

F I  
H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

Z

(72) 発明者 佃 至弘  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

(72) 発明者 米田 哲也  
大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ  
ャープ株式会社内

---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION  
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries which a crystalline carbon material lower than a graphite particle and this graphite particle is sintered, and is characterized by the bird clapper on the metal charge collector which has a catalysis to carbonaceous graphitization, or under an intervention.

[Claim 2] The carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries according to claim 1 whose microcrystal thickness (La) of 10nm or more and the direction of a field (110) the microcrystal thickness (Lc) of 0.335-0.340nm and the direction of a field (002) is 10nm or more for the average spacing (d002) of the field according [ a graphite particle ] to an X-ray wide angle diffraction method (002).

[Claim 3] The claim 1 which the metal charge collector which has a catalysis to carbonaceous graphitization becomes from the alloy containing iron, nickel, cobalt, or one or more them, or the carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries given in dyadic.

[Claim 4] The carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries according to claim 3 with which the metal charge collector which has a catalysis to carbonaceous graphitization consists of a three-dimensional structure object.

[Claim 5] The carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries according to claim 4 whose three-dimensional structure object is 60 - 95% of void content.

[Claim 6] The carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries according to claim 4 or 5 with which the three-dimensional structure object consists of matrix-like metal wires of a 20-200-micrometer size.

[Claim 7] at least -- from a negative electrode, a positive electrode, and an ion conductor -- becoming -- a negative electrode -- claims 1-6 -- the non-drainage system rechargeable battery characterized [ any / one ] by being the carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries of a publication

[Claim 8] The manufacture method of the carbon negative electrode for non-drainage system rechargeable batteries characterized by sintering a graphite particle and a carbon material on a metal charge collector or under mediation by mixing the precursor of a carbon material with a graphite particle, and calcinating after making the metal charge collector which has a catalysis to carbonaceous graphitization support the mixture subsequently.

[Claim 9] The manufacture method of the carbon negative electrode for non-drainage system rechargeable batteries characterized by sintering a graphite particle and a carbon material under metal charge collector mediation by making a metal charge collector support a graphite particle, infiltrating the precursor of a carbon material and subsequently to a metal charge collector calcinating it by filling up with and compressing a graphite particle into the metal charge collector which consists of a three-dimensional structure object which has a catalysis to carbonaceous graphitization.

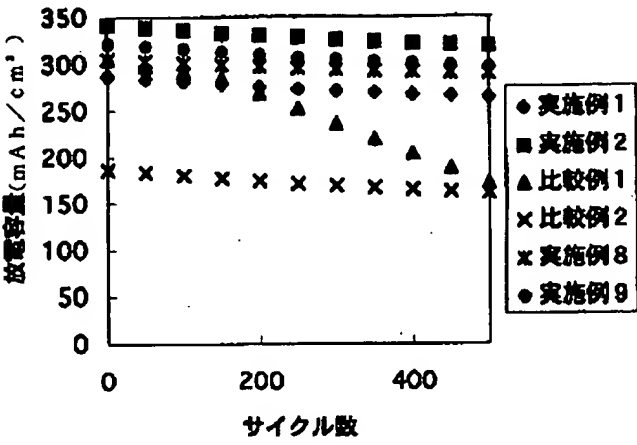
[Claim 10] The manufacture method of the carbon negative electrode for non-drainage system rechargeable batteries according to claim 8 or 9 that the precursor of a carbon material is chosen from tar or a pitch.

[Claim 11] The manufacture method of the carbon negative electrode for non-drainage system rechargeable batteries according to claim 8 or 9 obtained when the precursor of a carbon material dissolves polymeric materials in heating melting or a solvent.

[Claim 12] the claims 8-11 which the metal charge collector which has a catalysis to carbonaceous graphitization becomes from the alloy containing iron, nickel, cobalt, or one or more them -- the manufacture method of the carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries any one publication

[Claim 13] the claims 8-12 whose microcrystal thickness (La) of 10nm or more and the direction of a field (110) the microcrystal thickness (Lc) of 0.335-0.340nm and the direction of a field (002) is 10nm or more for the average spacing (d002) of the field according [ a graphite particle ] to an X-ray wide angle diffraction method (002) -- the manufacture method of the carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries any one publication





---

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION  
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the non-drainage system rechargeable battery which used the carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries, its manufacture method, and it. the carbon material with which this invention serves as an active material in more detail -- a direct charge collector top -- formation \*\*\*\* -- it is related with the non-drainage system rechargeable battery which used the high capacity by things, the long lasting and high carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries of safety, its manufacture method, and it

[0002]

[Description of the Prior Art] The miniaturization of pocket devices, such as electronic equipment and information machines and equipment, and lightweight-ization progress splendidly, and the rechargeable battery which drives them is becoming very important parts. Among rechargeable batteries, that a lithium secondary battery is lightweight and since it has high-energy density, promising \*\* is carried out as a power supply for a drive of a pocket device, and research and development are furthered actively.

[0003] Generally as for the lithium secondary battery, the metal lithium is used for the negative electrode. However, if a charge-and-discharge cycle is repeated in this case, in order that a dendrite may generate and grow and may cause an internal short circuit on a metal lithium, rechargeable-battery-izing is difficult. Moreover, in order to prevent generation of a dendrite, using lithium alloys, such as a lithium aluminium alloy, for a negative electrode is proposed instead of the metal lithium. However, if deep charge and discharge are performed or it repeats a charge-and-discharge cycle also by this case, sufficient property will not be acquired in order that the segregation of an alloy etc. may start.

[0004] Then, a carbon material is made into host material, the cell using the negative electrode using the insertion elimination reaction of a lithium ion is proposed, and research and development have been furthered and put in practical use. The lithium secondary battery which used the carbon material for the negative electrode is excellent in a cycle property and safety. However, while a carbon material has a gestalt even with amorphous carbon broad from a graphite, the physical-properties values of a carbon material also differ according to a gestalt. Moreover, the detailed organizations formed of the hex-steel side of a carbon material also differ according to a gestalt. In order that a gestalt, a physical-properties value, and a detailed organization may influence the performance of an electrode greatly, various carbon materials are proposed.

[0005] For example, the negative electrode using the comparatively amorphous carbon material shown in JP,61-111907,A, JP,62-90863,A, etc., JP,60-182670,A, JP,60-221964,A, JP,4-155776,A, The negative electrode using the carbon material of a graphite system shown in JP,4-115467,A etc., Like the negative electrode using the carbon material of the graphite system which carried out surface treatment like JP,4-368778,A, JP,5-114421,A, and JP,5-121066,A, and JP,4-280068,A and JP,4-342958,A There is a negative electrode which paid its attention to the detailed organization of a carbon material instead of the crystallinity of a carbon material.

[0006] However, powder or since it is fibrous, all of these carbon materials need to mix a binder, when making it into a carbon electrode. Therefore, these carbon materials have left the problem to the cycle property, when it is used for an actual electrode, even if the performance of the carbon material itself was good. On the other hand, the method of making the metal which may serve as a charge collector deposit a direct carbon material is proposed by JP,60-36315,A and JP,62-24555,A. The carbon material is created by the vapor growth in these official reports. The carbon material produced by the vapor growth shows the property which was excellent in the material itself. While what was directly deposited especially on the metal charge collector has an unnecessary binder, current collection shows eye a good hatchet, high capacity, and high cycle stability.

[0007] As shown in the negative electrode which made the matter which has a catalysis on the occasion of the polymerization of polymeric materials as furthermore shown in JP,59-188578,A support, or JP,63-24585,A, there is a negative electrode which made the carbon material deposit on a substrate with a catalysis. The former makes polymeric

materials a cell active material, and since a catalysis is also catalysis to the polymerization of a macromolecule, it differs in this invention and mind. On the other hand, since it is deposited with sufficient adhesion on a substrate at the same time the carbon material graphitized highly deposits the latter at low temperature, the bird clapper is known by the carbon electrode which was excellent in high capacity and the cycle property.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The carbon electrode mentioned above and its manufacture method have some technical problems. First, in the case of a vapor growth, cost is high, and it has troubles, like it is difficult to control the homogeneity of the film which consists of a carbon material made to deposit. Moreover, although crystallinity goes up by raising the deposition temperature of a carbon material in the case of a vapor growth, if reaction temperature is raised, it will be hard coming to obtain the carbon electrode of a thick film.

[0009] Moreover, by JP,4-92364,A and JP,5-347155,A, after infiltrating the precursor of a carbon material into the metal charge collector which consists of a three-dimensional structure object, the carbon electrode which it makes it come to solidify is indicated. For a low reason, by the manufacture method of the carbon electrode indicated by these official reports, yield from the precursor of a carbon material to a carbon material cannot obtain a high-density carbon electrode easily. Moreover, when what has a high void content is used, you have to carry out to below the melting point of the metal with which the catalysis of carbonization cannot fully be received and heat treatment temperature also constitutes a metal charge collector. Therefore, crystallinity cannot be raised but there are problems, like sufficient service capacity is not obtained.

[0010] On the other hand, the carbon electrode using the carbon material of powder, such as a graphite particle, as an active material is also known. However, this carbon electrode has a complicated process in order to take the method of grinding, putting in a suitable binder after producing a graphite particle, applying on a charge collector, and obtaining a carbon electrode. Moreover, when a graphite particle is used, irreversible capacity will exist at the time of first-time charge and discharge, and it will bar high capacity-ization of a cell.

[0011] In order to prevent forming the above-mentioned irreversible capacity, the method of using the graphite particle covered in the front face of a graphite particle with carbon with the front face of a graphite amorphous in carrying out reduction processing chemically beforehand is reported. Although first-time charge-and-discharge efficiency improves by these methods, it is the same as the above that there are many processes for manufacture of a carbon electrode. Moreover, since these carbon electrodes contain the binder for binding a graphite particle, an energy density does not fully go up. Moreover, a long-term cycle property is not enough. Therefore, it has not resulted in fundamental solution.

[0012]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned trouble should be solved, it found out that it was possible to solve a trouble by the following methods, and resulted in this invention. According to this invention, the carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries which the carbon material of low crystallinity is sintered and is characterized by the bird clapper from a graphite particle and this graphite particle on the metal charge collector which has a catalysis to carbonaceous graphitization, or under mediation is offered in this way. Furthermore, according to this invention, it consists of a negative electrode, a positive electrode, and an ion conductor at least, and the non-drainage system rechargeable battery characterized by a negative electrode being the above-mentioned carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries is offered.

[0013] Moreover, according to this invention, the manufacture method of the carbon negative electrode for non-drainage system rechargeable batteries characterized by sintering a graphite particle and a carbon material on a metal charge collector or under mediation is offered by mixing the precursor of a carbon material with a graphite particle, and calcinating, after making the metal charge collector which has a catalysis to carbonaceous graphitization support the mixture subsequently.

[0014] Furthermore, the manufacture method of the carbon negative electrode for non-drainage system rechargeable batteries characterized by sintering a graphite particle and a carbon material under a metal charge collector intervention is offered by making a metal charge collector support a graphite particle, infiltrating the precursor of a carbon material and subsequently to a metal charge collector, calcinating it by filling up with and compressing a graphite particle into the metal charge collector which consists of a three-dimensional structure object which has a catalysis to carbonaceous graphitization according to this invention.

[0015]

[The mode of implementation of invention] The alloy with which the metal which can be used for the metal charge collector which has a catalysis to carbonaceous graphitization contains iron, cobalt, nickel, or one or more them is mentioned. Especially, since nickel cannot make carbide easily, it is suitable as a charge collector, and it is desirable also in cost. What pushed and hardened the shape of plate-like and a mesh, the letter of foaming, and the fibrous thing as a configuration of a metal charge collector is mentioned. In addition, the catalysis in this invention means the operation which can promote graphitization in process in which the precursor (a carbon precursor is called below) of a

carbon material is carbonized. the capacity for a bird clapper to hold a graphite particle and a carbon material from three-dimensional structure objects, such as what pushed and hardened the shape of a mesh, the letter of foaming, and the fibrous thing especially, as a result of the artificer of this invention etc. repeating examination further -- being high (that is, the pack density of an active material being high) -- the desirable thing is found out By using the metal charge collector which consists of a three-dimensional structure object, the carbon electrode which was further excellent in the cycle property can be obtained.

[0016] Furthermore, it is desirable that a three-dimensional structure object has 60 - 95% of void content. In the case of a larger void content than 95%, intensity of the current collection effect and an electrode etc. cannot fully be maintained. On the other hand, in the case of less than 60% of void content, the density of the active material contained in a carbon electrode will fall. Furthermore, it is desirable that the three-dimensional structure object consists of matrix-like metal wires of a 20-200-micrometer size. In the case of less than 20 micrometers, the metal wire itself acts as a catalyst, it is incorporated in carbon, or carbon carburizes in a metal wire, and a charge collector becomes weak. Therefore, intensity of the current collection effect and an electrode etc. cannot fully be maintained. On the other hand, when thicker than 200 micrometers, the density of the active material contained in a carbon electrode will fall.

[0017] The charge-and-discharge capacity by the graphite particle by which the carbon electrode in this invention is sintered occupies the great portion of charge-and-discharge capacity of a carbon electrode. Here, as for the graphite particle which can be used for this invention, it is desirable that the average spacing (d002) of the field by the X-ray wide angle diffraction method (002) uses the material whose microcrystal thickness (La) of 10nm or more and the direction of a field (110) the microcrystal thickness (Lc) of 0.335-0.340nm and the direction of a field (002) is 10nm or more. The carbon electrode of high capacity can be obtained by using this material.

[0018] Here, the physical properties in connection with the layer structure of a graphite particle are raised to the capacity and charge and discharge potential of a cell by making influence into a \*\*\*\*\* factor. That is, they are the spacing of a field (002) (d002), i.e., the distance between layers, and the size of a microcrystal. Since the potential at the time of the day intercalation of a lithium turns into [ the degree of crystallinity of a graphite particle ] potential of a lithium high by the bird clapper closely, it is expectable to obtain the carbon electrode of high capacity more. Therefore, when it finishes setting up as a lithium secondary battery and the cell capacity which can be used is put into an idea, it is desirable that the average spacing (d002) of the field by the X-ray wide angle diffraction method (002) is 0.335-0.340nm. Moreover, since crystallinity is low when each of Lc and La is 10nm or less, when it finishes setting up as a lithium secondary battery, the cell capacity which can be used becomes small.

[0019] As a graphite particle which fulfills the above-mentioned physical-properties conditions, the artificial graphite obtained, for example from graphitizing carbons, such as a natural graphite, kish graphite, petroleum coke, or coal pitch coke, or an expanded graphite is mentioned. moreover -- as the configuration of a graphite particle -- the shape of a globular shape and a scale -- you may be any of fibrous or those pulverization objects Especially, a globular shape, the shape of a scale, and those pulverization objects are desirable.

[0020] Furthermore, as for the particle size of a graphite particle, it is desirable that it is 80 micrometers or less. Here, particle size means the particle size in which a peak exists in the particle size distribution searched for by particle-size-distribution measurement on the basis of volume. When the graphite particle of a larger particle size than 80 micrometers is used, it is not desirable from points, such as diffusion of the amount of the graphite particle used effectively, and the lithium in a particle, and reduction of a reaction site.

[0021] Next, the at least 1 section of a graphite particle and a metal charge collector is covered, and a graphite particle and the carbon material sintered should just be carbon materials which have low crystallinity rather than a graphite particle. If such a carbon material is used, the effect that first-time charge-and-discharge efficiency improves compared with the carbon electrode of only a graphite particle will be acquired. It is desirable that the microcrystal thickness (Lc) of 0.337nm or more and the direction of a field (002) is [ the microcrystal thickness (La) of 10nm or less and the direction of a field (110) ] 10nm or less in physical properties for the average spacing (d002) of the field by the X-ray wide angle diffraction method (002). It is desirable to control baking conditions etc. to become such a carbon material. Here, a graphite particle and the physical-properties value of the sintered carbon material measure the physical-properties value of the carbon material when manufacturing a carbon electrode using the carbon precursor which is not mixing the graphite particle. However, manufacture conditions are the same processing temperature and the same processing time under the same catalyst existence as the case where a graphite particle is mixed.

[0022] Moreover, as for the graphite particle after baking of a carbon precursor, and the ratio of the sintered carbon material, it is desirable from the point of service capacity that the sintered carbon material is 50% or less in a weight ratio. Especially a minimum should just be an amount from which there is nothing and only the intensity to which a graphite particle and a metal charge collector can bear electrode reaction is obtained. Here, the low crystalline carbon material with which it had the graphite particle and it has sintered the flat nature of potential on the other hand has \*\*\*\* in potential. Therefore, the configuration of a potential curve is controllable by adjusting both weight ratio. Therefore,

the carbon material which it comes to sinter in the purpose controlled on arbitrary potential curves may be 50% or more in a weight ratio.

[0023] The above-mentioned carbon electrode can be formed by the following methods. First, after covering the mixture which added and mixed arbitrary solvents and was obtained in the carbon precursor and graphite particle of a liquid or a solid-state with methods, such as an application and being immersed, into the arbitrary portions of a metal charge collector, it can form by calcinating this coating under inert atmospheres, such as nitrogen and an argon. Moreover, when using a three-dimensional structure object for a metal charge collector, the arbitrary portions of a metal charge collector are filled up with a graphite particle, and it can be made to be able to hold by subsequently compressing, the carbon precursor of a liquid or a solid-state can be infiltrated into this metal charge collector, and it can form by calcinating under inert atmospheres, such as nitrogen and an argon, after this.

[0024] In addition, since a graphite particle and a carbon material can be uniformly held to a metal charge collector and dispersion in a carbon electrode can be suppressed when using a three-dimensional structure object for a metal charge collector between the two above-mentioned methods, the viewpoint whose reliability of the obtained rechargeable battery improves to the latter is desirable. Here, a carbon material can be formed by liquid-phase-carbonization process or solid-phase-carbonization process. When using the thing of a liquid state as a carbon precursor, it can mix with a graphite particle as it is, or can sink in and use for a metal charge collector. Furthermore, in order to control a weight ratio, viscosity, etc., it is also possible to use the carbon precursor diluted using the suitable solvent. When using the thing of a solid-state like polymeric materials as a carbon precursor, it is desirable to once heat polymeric materials, or to dissolve in a suitable solvent, to change into a melting state, and to mix with a graphite particle, or to infiltrate a metal charge collector.

[0025] The carbon material formed by liquid-phase-carbonization process is carbon which heat-treats the raw material of carbon materials, such as tar and a pitch, in an inert atmosphere, advances carbonization by the liquid phase, and is formed as a result. The pressure atmosphere at the time of heat treatment of the programming rate of this method, reduced pressure, pressurization, etc. can be suitably chosen with the raw material of a carbon material. The carbon material formed by solid-phase-carbonization process is formed by making it solidify by heat-treating polymeric materials etc. Moreover, the formation temperature and carbonization temperature of a carbon material can be used from the temperature in which a carbon material begins to be formed to the temperature near the melting point of a metal with a catalysis, although it changes with methods of forming the raw material of a carbon material, and a carbon material, respectively.

[0026] Moreover, when a carbon material is formed of liquid-phase-carbonization process, and when a carbon material is formed of solid-phase-carbonization process, according to the raw material of a carbon material, in advance of formation of a carbon material, the raw material of a carbon material can be heated under activity atmosphere, such as air, and fire-resistance-ized processing or non-deliquest processing can also be performed at 200 degrees C - 400 degrees C. As a solvent which can be added to a carbon precursor, a quinoline, benzene, a carbon tetrachloride, a N-methyl-2-pyrrolidone, a tetrahydrofuran, etc. are mentioned, for example. What is necessary is just to heat-treat a carbon precursor in an inert atmosphere according to the manufacture method of the above-mentioned carbon electrode. Moreover, since a metal charge collector has a catalysis to carbonaceous graphitization, heat treatment at low temperature can be performed and it can use as an electrode as it is. Therefore, a manufacturing process is simple and can reduce cost.

[0027] When the above-mentioned carbon electrode is used for a non-drainage system rechargeable battery, side reaction, such as decomposition of an ion conductor, is suppressed and first-time charge-and-discharge efficiency is good. Moreover, since it couples directly on a metal charge collector or under mediation with the carbon material with which a graphite particle serves as an active material, an energy density is high and a cycle property is good.

[0028] As this was mentioned above, since there is little side reaction, and since the front face is being worn with the carbon material of low crystallinity, insertion and desorption of a lithium tend to take place. Moreover, since the carbon material of low crystallinity eases the expansion contraction accompanying insertion and desorption of a lithium, the reasons of excelling also mechanically can be considered. Moreover, since a carbon electrode does not contain a binder, there is flexibility also in drying temperature, and shortening of time etc. is expectable if it dries at an elevated temperature. Furthermore, according to this invention, the non-drainage system rechargeable battery characterized by consisting of a negative electrode, a positive electrode, and an ion conductor at least, and using the carbon electrode mentioned above as a negative electrode is offered. The positive electrode in the non-drainage system rechargeable battery of this invention consists of a solid electrolyte etc. depending on a positive active material, electric conduction material, binding material, and the case.

[0029] As a positive active material, the oxide which contained the lithium, for example can be used as a positive active material. for example, the oxide expressed with  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{NZO}_2$  (here -- M -- Fe, Co, nickel, or Mn -- it is -- N -- transition metals -- it is the metal of 4B group or 5B group preferably, and  $0 \leq x \leq 1$  and y express  $0 \leq y \leq 1$ , and x

expresses  $0 \leq z \leq 1$ , as for  $z$ ) can be used concrete --  $\text{LiVO}_2$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiFeO}_2$ , and  $\text{LiMnO}_2$  etc. -- it is mentioned as a positive active material furthermore, as a positive active material which can be used, the oxide expressed with  $\text{LiMn}_{2-x}\text{NyO}_4$  (here --  $N$  -- transition metals -- it is the metal of 4B group or 5B group preferably, and  $x$  expresses  $0 \leq x \leq 2$ , and  $y$  expresses  $0 \leq y \leq 1$ ) can be used, for example concrete --  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  etc. -- it is mentioned

[0030] Although carbon, such as carbon black (acetylene black, thermal black, channel black, etc.), graphite powder, a metal powder, etc. can be used for electric conduction material, it is not limited to this. Although polyolefine system polymer, such as fluorine system polymer, such as a polytetrafluoroethylene and a polyvinylidene fluoride, polyethylene, and polypropylene, and synthetic rubber can be used for binding material, it is not limited to this.

[0031] To the positive-active-material 100 weight section, electric conduction material can be made into 5 - 50 weight section, and the mixing ratio of electric conduction material and binding material can make binding material 1 - 30 weight section. If there is more binding material than 30 weight sections, since there is less electric conduction material than 5 weight sections, or resistance or polarization of a positive electrode etc. will become large and service capacity will become small, a practical lithium secondary battery is unproducible. electric conduction material -- 50 weight sections -- many (however, the weight section changes according to the kind of electric conduction material to mix) -- since the amount of active materials contained in a positive electrode becomes less, service capacity becomes small. Binding capacity will be lost if there is less binding material than 1 weight section. Moreover, since the amount of active materials in which it is contained in a positive electrode like the case of electric conduction material when there is more binding material than 30 weight sections becomes less, resistance or polarization of a positive electrode etc. becomes large like a publication further at the above and service capacity becomes small, it is not practical. In addition, when creating a positive electrode, in order to raise a binding property, it is desirable to heat-treat at the temperature before and behind the melting point of each binding material.

[0032] Moreover, for example, the organic electrolytic solution, a solid polymer electrolyte, an inorganic solid electrolyte, fused salt, etc. can be used for an ion conductor. Also in this, the organic electrolytic solution can be used suitably. As an electrolyte of the organic electrolytic solution, lithium salt, such as a lithium perchlorate, lithium fluoride, 6 fluoride [ phosphoric acid ] lithium, 6 fluoride arsenic lithium, a trifluoromethane sulfonic-acid lithium, a lithium halide, and a chlorination ulmin acid lithium, is mentioned. You may mix one sort or two sorts or more for these lithium salt.

[0033] As a solvent of the organic electrolytic solution, ether, such as substitution tetrahydrofurans, such as ester, such as propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, diethyl carbonate, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, gamma-butyrolactone, methyl formate, and methyl acetate, and a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, a dioxolane, diethylether, dimethoxyethane, diethoxy ethane, and methoxyethoxy ethane, dimethyl sulfoxide, a sulfolane, a methyl sulfolane, an acetonitrile, etc. are mentioned. These solvents are good even if one sort or a two-sort not less is mixed. The organic electrolytic solution can be prepared by dissolving an electrolyte in the above-mentioned solvent. However, the solvent and electrolyte which are used in case the organic electrolytic solution is prepared are not limited to what was hung up above.

[0034] A separator is used in order to hold these ion conductors. As a separator, the Plastic solid of powder, such as nonwoven fabrics, such as plastic fiber of electric insulation, a glass fiber, and a natural fiber, or textile fabrics, and an alumina, etc. is mentioned. The nonwoven fabric of synthetic resin, such as polyethylene and polypropylene, is desirable from points, such as the stability of quality, especially. When a cell carries out unusual generation of heat, a separator fuses with heat, and some which added the function which intercepts between a positive electrode and negative electrodes have it, and it can also use these for the separator which consists of a nonwoven fabric of these synthetic resin suitably from a viewpoint of safety. Although especially limitation does not have the thickness of a separator, that it is possible to hold the ion conductor of an initial complement, and there should just be thickness which prevents the short circuit of a positive electrode and a negative electrode, an about 0.01-1mm thing can usually be used, and it is about 0.02-0.05mm preferably. The rechargeable battery of this invention obtained by the above has a high energy density, and is excellent in a cycle property and safety.

[0035]

[Example] An example explains invention concretely below. In addition, the method of measuring the size ( $L_c$ ,  $L_a$ ) of the microcrystal by the X-ray wide angle diffraction method was performed by the method indicated by a well-known method (technology company), for example, "carbon-material experiment technical 1 p55 - 63 Carbon Society of Japan editing", or JP,61-111907,A. Moreover, the form factor  $K$  which asks for the size of a microcrystal was set to 0.9. Furthermore, particle size was measured using the laser diffraction formula particle-size-distribution meter, and made particle size the portion which has a peak in particle size distribution.

[0036] When using liquefied carbon precursors, such as a pitch, for an example 1 general target, you may mix with a graphite particle as it is. Moreover, it is also possible to add a suitable solvent and to adjust viscosity. In the example 1,

area 2 and the nickel foil with a thickness of 50 micrometers of 4x2cm were used as a metal charge collector with a catalysis. It mixed so that it might be set to 95:25 by the weight ratio, using the quinoline soluble of a pitch as a graphite particle (27nm and La are [ the shape of the natural graphite from Madagascar, and a scale, the particle size of 11 micrometers, and d002 ] 17nm, and specific surface area of 8m<sup>2</sup> / g for 0.337nm and Lc), and a carbon precursor. [0037] It is the mixture 2x2.5cm to the above-mentioned nickel foil 2 It applied so that it might become. Subsequently, the metal charge collector was calcinated at 300 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 2 hours, temperature was continuously raised to 1000 degrees C, it calcinated for 5 hours, and the carbon electrode was obtained. The carbon yield at the time of calcinating only the quinoline soluble of a pitch on these conditions was 20%. The weight ratio of the graphite particle of the obtained carbon electrode, a graphite particle, and the sintered carbon material was 95:5. Total carbon of a carbon electrode (the carbon material which covers a graphite particle and it is included) It was 117.2mg and was 276.4 micrometers in thickness. moreover, the amount (it is described as the active material density of an electrode below) of the carbon in the unit volume of this carbon electrode -- 0.85 g/cm<sup>3</sup> it was . [0038] Furthermore, electrode evaluation was performed, after having attached the current collection tab in the obtained carbon electrode, considering as the electrode for evaluation and performing reduced pressure drying at 150 degrees C for 5 hours. Evaluation used the lithium for the counter electrode and the reference pole using 3 pole method. The ion conductor used what dissolved the lithium perchlorate of 1moldm<sup>-3</sup> in 1:1 mixed solvents of ethylene carbonate and diethyl carbonate. The charge and discharge test charged and discharged to 1.5V continuously to 0V in the current value of 30mA<sub>g</sub>-1. The cycle property of a carbon electrode was investigated by such method. A result is shown in drawing 1 .

[0039] It is 2 4x2cm as a metal substrate with example 2 catalysis. The letter nickel of foaming was used. Moreover, the carbon precursor used the quinoline soluble of a pitch like the example 1. Furthermore, a graphite particle is the shape of the natural graphite from Madagascar, and a scale, the particle size of 11 micrometers, and d002 like an example 1. 0.337nm and Lc used 27nm and La used 17nm, and specific surface area of 8m<sup>2</sup> / g.

[0040] The carbon precursor and the graphite particle were mixed so that it might be set to 25:95 by the weight ratio. Foaming nickel was filled up with this, it calcinated on the same conditions as an example 1, and the carbon electrode was obtained. The structure of the obtained carbon electrode is shown in drawing 2 . A is the enlarged view of a carbon electrode among drawing 2 , and a crystalline carbon material with 15 [ low / foaming nickel and 16 ] and 17 show the graphite particle. the hole of drawing 2 to foaming nickel 15 -- it turns out that it is combined while the graphite particle 17 distributes to inside and foaming nickel 15 and the graphite particle 17 are covered with the low crystalline carbon material 16 The same method as an example 1 produced and estimated the electrode except having used the isochore product solvent of propylene carbonate and ethylene carbonate for the ion conductor. A result is shown in drawing 1 .

[0041] The natural-graphite particle from Madagascar (for 0.337nm and Lc, 27nm and La are [ the shape of a scale, the particle size of 11 micrometers, and d002 ] 17nm and specific-surface-area 8m<sup>2</sup>/g) was used as an example of comparison 1 graphite particle.

[0042] The polyvinylidene fluoride of 10 weight sections and the polyvinylidene fluoride which is a binder by mixed sweet red bean soup with mochi about a N-methyl-2-pyrrolidone were first dissolved to the graphite particle whole quantity. The paste of an active material was obtained by mixing and kneading the graphite particle which is an active material there. In order to raise a binding property at the same time it removes completely the N-methyl-2-pyrrolidone which is next and the solvent which the obtained paste was applied [ solvent ] to both sides of a copper foil charge collector, and dried this at 60 degrees C, it heat-treated at 240 degrees C, and the carbon electrode was obtained. The obtained carbon electrode was pressed and what carried out reduced pressure drying at 200 degrees C further for moisture removal was used as the electrode for an evaluation examination. the surface area of the obtained electrode -- the thickness of 5cm<sup>2</sup> and an electrode -- 135 micrometers (the thickness of a charge collector is 50 micrometers), and the active material density of an electrode -- 0.92 g/cm<sup>3</sup> it was . Thus, the evaluation same about the obtained electrode as an example 1 was performed.

[0043] The quinoline soluble of a pitch was sunk into example of comparison 2 foaming nickel, it calcinated on the same conditions as an example 1, and the carbon electrode was obtained. The obtained carbon electrode was pressed and it considered as the electrode for evaluation. The thickness of an electrode was 324 micrometers and the active material density of the electrode at that time was 0.42 g/cm<sup>3</sup>. Thus, the same evaluation as an example 1 was performed for the obtained electrode. A result is shown in drawing 1 .

[0044] The carbon electrode was obtained by the same method as an example 2 except having made the charge of the quinoline soluble of an example 3 graphite particle and the pitch as a carbon precursor into the weight ratio 85:75. The weight ratio of the graphite particle in the obtained carbon electrode, a graphite particle, and the sintered carbon material was 85:15. The same method as an example 1 estimated this carbon electrode. A result is shown in Table 1.

[0045] The carbon electrode was obtained by the same method as an example 2 except having set the charge of the

KINORI extractives of an example 4 graphite particle and the pitch as a carbon precursor to 75:125 by the weight ratio. The weight ratio of the graphite particle in the obtained carbon electrode, a graphite particle, and the sintered carbon material was 75:25. Thus, the same method as an example 1 estimated the obtained carbon electrode. A result is shown in Table 1.

[0046] The carbon electrode was obtained by the same method as an example 2 except having set the charge of the quinoline soluble of an example 5 graphite particle and the pitch as a carbon precursor to 65:175 by the weight ratio. The weight ratio of the graphite particle in the obtained carbon electrode, a graphite particle, and the sintered carbon material was 65:35. Thus, the same method as an example 1 estimated the obtained carbon electrode. A result is shown in Table 1.

[0047] The carbon electrode was obtained by the same method as an example 2 except having set the charge of the quinoline soluble of an example 6 graphite particle and the pitch as a carbon precursor to 60:200 by the weight ratio. The weight ratio of the graphite particle in the obtained electrode, a graphite particle, and the sintered carbon material was 60:40. Thus, the same method as an example 1 estimated the obtained carbon electrode. A result is shown in Table 1.

[0048] The carbon electrode was obtained by the same method as an example 2 except having set the charge of the quinoline soluble of an example 7 graphite particle and the pitch as a carbon precursor to 55:225 by the weight ratio. The weight ratio of the graphite particle in the obtained carbon electrode, a graphite particle, and the sintered carbon material was 55:45. Thus, the same method as an example 1 estimated the obtained carbon electrode. A result is shown in Table 1.

[0049] The carbon electrode was obtained by the same method as an example 2 except having set the charge of the quinoline soluble of an example of comparison 3 graphite particle, and the pitch as a carbon precursor to 45:275 by the weight ratio. The weight ratio of the graphite particle in the obtained carbon electrode, a graphite particle, and the sintered carbon material was 45:55. Thus, the same method as an example 1 estimated the obtained carbon electrode. A result is shown in Table 1.

[0050] The carbon electrode was produced like the example 2 except having used spherical carbon (1.8nm and La being [ the particle size of 6 micrometers, and d002 ] 1.2nm, and specific surface area of 5m<sup>2</sup> / g for 0.342nm and Lc) as an example of comparison 4 graphite particle. the thickness of the carbon electrode at that time -- 345 micrometers -- it is -- active material density -- 0.65 g/cm<sup>3</sup> it was . The method same about the carbon electrode as an example 1 estimated. A result is shown in Table 1.

[0051]

[Table 1]

	電極厚み	電極中の活物質密度	放電容量(mAh/cc)
実施例 2	350.2	1.12	342
実施例 3	342.6	1.05	331
実施例 4	338.2	1.01	318
実施例 5	361.3	0.92	298
実施例 6	348.5	0.88	274
実施例 7	344.1	0.81	248
実施例 8	220	0.86	302
実施例 9	315	0.92	328
比較例 2	324.6	0.42	186
比較例 3	318.1	0.61	192
比較例 4	311.5	0.72	167

[0052] As shown in 2-7 of an example, 3 of the example of comparison, and 4, the amount of the graphite particle in a carbon electrode is understood that it is desirable that it is 50% or more in a weight ratio since the carbon electrode of high capacity density is obtained. Moreover, when it is instead of a graphite particle with crystalline low carbon, capacity density is low and a bird clapper is known.

[0053] The stainless steel foil (SUS302 made from NIRAKO) with a thickness of 50 micrometers was used as a metal

charge collector with example 8 catalysis, and the nodular-graphite particle (for 0.337nm and Lc, 13nm and La are [ the particle size of 6 micrometers and d002 ] 11nm, and specific surface area of 8m<sup>2</sup> / g) was used as a graphite particle. Next, the polyvinylidene fluoride as a carbon precursor was dissolved in the N-methyl-2-pyrrolidone, the graphite particle was mixed there, and it considered as the paste. The paste was applied to the metal charge collector, and it held at 300 degrees C among the nitrogen air current for 2 hours. The temperature up was carried out to 1000 degrees C after that, and the carbon electrode was obtained by holding at the temperature for 3 hours. The carbon electrode obtained by the same method as an example 1 was evaluated except having used what dissolved the lithium perchlorate of 1moldm<sup>-3</sup> in 1:1 mixed solvents of ethylene carbonate and gamma-butyrolactone as an ion conductor. A result is shown in drawing 1.

[0054] It is 2.4x2cm as a metal charge collector with example 9 catalysis. As a graphite particle, the artificial-graphite particle (for 0.336nm and Lc, 25nm and La are [ the shape of Lonza, KS-25, and a scale, the particle size of 8 micrometers, and d002 ] 16nm, and specific surface area of 12m<sup>2</sup> / g) was used using the letter nickel of foaming. Subsequently, the powder of the vinyl chloride resin as a carbon precursor was dissolved in the tetrahydrofuran, and it mixed with the above-mentioned graphite particle. It was infiltrated into foaming nickel, it calcinated on the same conditions as an example 1, and the carbon electrode was obtained. The evaluation same about the obtained carbon electrode as an example 1 was performed. A result is shown in drawing 1.

[0055] Each physical-properties value of the graphite particle used in the above-mentioned examples 1-9 and the examples 1-4 of comparison, the kind of carbon precursor, and the weight ratio (graphite particle : carbon material) of the graphite particle after sintering and a carbon material were summarized in Table 2.

[0056]

[Table 2]

	黒鉛粒子			炭素材料 の 前駆体	焼結後の 重量比 黒鉛粒子 : 炭素材料
	d002	La	Lc		
実施例 1	0.337	17	27	ビッチ	95 : 5
実施例 2	0.337	17	27	ビッチ	95 : 5
比較例 1	0.337	17	27	—	—
比較例 2	—	—	—	ビッチ	0 : 100
実施例 3	0.337	17	27	ビッチ	85 : 15
実施例 4	0.337	17	27	ビッチ	75 : 25
実施例 5	0.337	17	27	ビッチ	65 : 35
実施例 6	0.337	17	27	ビッチ	60 : 40
実施例 7	0.337	17	27	ビッチ	55 : 45
比較例 3	0.337	17	27	ビッチ	45 : 55
比較例 4	0.342	1.3	1.8	ビッチ	95 : 5
実施例 8	0.337	11	13	PVDF	96 : 4
実施例 9	0.336	16	25	塩化ビニル	96 : 4

[0057] In addition, the example 1 of comparison is performed to the well which compares with the carbon electrode of this invention the carbon electrode produced by the conventional carbon-electrode production method, and the example 2 of comparison is performed in order to compare with the carbon electrode of this invention the carbon electrode which does not contain a graphite particle. Moreover, examples 3-7 and the examples 3-4 of comparison are performed

in order to determine the weight ratio of a graphite particle and a carbon material. Furthermore, examples 8 and 9 show the carbon electrode which the carbon precursor was changed with the example 1 and produced it.

[0058] 2 and 80% of void contents with an area of 4x2cm, and foaming nickel of 50 micrometers of sizes of a metal wire were used as a metal charge collector with example 10 catalysis. It mixed so that it might be set to 90:50 by the weight ratio, using the quinoline soluble of a pitch as a graphite particle (27nm and La are [ the shape of the natural graphite from Madagascar, and a scale, the particle size of 11 micrometers, and d002 ] 17nm, and specific surface area of 8m<sup>2</sup> / g for 0.337nm and Lc), and a carbon precursor.

[0059] The above-mentioned foaming nickel was filled up with the mixture. Subsequently, the metal charge collector was calcinated at 300 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 2 hours, and continuously, temperature was raised to 1000 degrees C and calcinated for 5 hours. The carbon electrode was obtained by compressing the acquired baking object. The carbon yield at the time of calcinating only the quinoline soluble of a pitch on these conditions was 20%. The weight ratio of the graphite particle of the obtained carbon electrode, a graphite particle, and the sintered carbon material was 9:1. Total carbon of a carbon electrode (the carbon material which covers a graphite particle and it is included) It was 102.3mg and was 116.5 micrometers in thickness. moreover, the amount (it is described as the active material density of an electrode below) of the carbon in the unit volume of this carbon electrode -- 1.10 g/cm<sup>3</sup> it was .

[0060] Furthermore, electrode evaluation was performed, after having attached the current collection tab in the obtained carbon electrode, considering as the electrode for evaluation and performing reduced pressure drying at 150 degrees C for 5 hours. Evaluation used the lithium for the counter electrode and the reference pole using 3 pole method. The ion conductor used what dissolved the lithium perchlorate of 1moldm<sup>-3</sup> in 1:1 mixed solvents of ethylene carbonate and diethyl carbonate. The charge and discharge test charged and discharged to 1.5V continuously to 0V in the current value of 30mA g<sup>-1</sup>. The cycle property of a carbon electrode was investigated by such method. A result is shown in drawing 3 . In addition, the cycle property of an example 1 is also shown in drawing 3 for comparison. As shown in this drawing, by using a three-dimensional structure object as a metal charge collector, the density of the active material contained in a carbon electrode can be raised, and the carbon electrode of high capacity density can be obtained. Moreover, since there is little carbonaceous defluxion, the carbon electrode which was excellent also in the cycle property can be obtained.

[0061] As a metal charge collector with example 11 catalysis, the carbon electrode was created on the same conditions as an example 10 except having used 96% of void contents, 93%, 70%, 60%, and 55% (an average of 50 micrometers of metal-wire sizes [ Respectively ]) of thing. Furthermore, capacity density was measured like the example 10. The result is shown in drawing 4 . In addition, when the carbon electrode of 96% of void contents was compressed, it collapsed and was not able to measure capacity density.

[0062] As a metal charge collector with example 12 catalysis, the carbon electrode was created on the same conditions as an example 10 except having used the thing (an average of 15 micrometers of sizes of a metal wire, 30 micrometers, 100 micrometers, 180 micrometers, and 220 micrometers (85% of void contents [ Respectively ])). Furthermore, capacity density was measured like the example 10. The result is shown in drawing 5 . In addition, when the carbon electrode of an average of 15 micrometers of sizes of a metal wire was compressed, it collapsed and was not able to measure capacity density. In using a three-dimensional structure object as a metal charge collector so that the above-mentioned examples 11 and 12 may show, a void content has [ the size of 60 - 95%, and/or a metal wire ] high intensity by using what is an average of 20-200 micrometers, and it turns out that a carbon electrode with large capacity density (more than 300 mAh/cm<sup>3</sup>) is obtained.

[0063] The same metal charge collector as example 13 example 10 was filled up with the graphite particle (for 0.337nm and Lc, 27nm and La are [ the shape of the natural graphite from Madagascar, and a scale, the particle size of 11 micrometers, and d002 ] 17nm, and specific surface area of 8m<sup>2</sup> / g). The graphite particle was made to hold in the three-dimensions structure by compressing it. The quinoline soluble of a pitch was infiltrated into the three-dimensional structure object holding the graphite particle as a carbon precursor. Then, the carbon electrode was obtained like the example 10. When calculated from weight change of the obtained carbon electrode, the weight ratio of a graphite particle, a graphite particle, and the sintered carbon material was 9:1. Total carbon of a carbon electrode (the carbon material which covers a graphite particle and it is included) It was 115.3mg and was 112.6 micrometers in thickness. moreover, the amount (it is described as the active material density of an electrode below) of the carbon in the unit volume of this carbon electrode -- 1.28 g/cm<sup>3</sup> it was .

[0064] Then, the carbon electrode obtained by the same method as an example 10 was evaluated. A result is shown in drawing 3 . It turns out that it fills up with the carbon material to the interior, and degradation of the capacity density by cycle examination can suppress the carbon electrode obtained by the manufacture method of an example 13. In addition, it turns out that it fills up the direction of an example 13 with the carbon material to the interior as compared with the carbon electrode of an example 10. From this, it is thought that degradation of capacity density can suppress

more because of defluxion of the carbon material by the repeat of charge and discharge decreasing more.

[0065] A positive electrode is produced by the example 14 general target by mixing a positive active material, electric conduction material, and a binder. Metallic materials, such as carbon, such as carbon black and a graphite, or a metal powder, and metal wool yarn, etc. are suitably used for electric conduction material. Although a binder is also mixable with powder, what was distributed by the solvent in order to raise dispersibility more and to raise a binding property, and the dissolved thing may be mixed to a solvent. Moreover, when what was distributed or dissolved in the solvent such is used, it is necessary to remove by meanses, such as vacuum processing or heat treatment. It is also possible by furthermore heat-treating at the temperature near the melting point depending on the kind of binder to raise a binding property further.

[0066] In this example, to the  $\text{LiCoO}_2$  100 weight section as a positive active material, 10 weight sections mixture of 10 weight sections and the polytetrafluoroethylene powder as a binder was carried out for the acetylene black as an electric conduction agent, and what fabricated this on the pellet of 15phi was used as a positive electrode. The thickness of this positive electrode was 0.8mm. In an ion conductor, it is  $\text{LiPF}_6$  of 1moldm<sup>-3</sup> to 1:1 mixed solvents of ethylene carbonate and diethyl carbonate. What was dissolved was used.

[0067] The nonwoven fabric of polypropylene was used for the separator. The coin type cell (20mmphi, thickness of 20mm) shown in drawing 6 was produced using what pierced the carbon electrode obtained by the operation same as a negative electrode as an example 2 to 15phi (thickness of 0.5mm). The charge and discharge test was performed by the 1mA constant current, and the potential range of charge and discharge was set to 2.7-4.1V. Moreover, as composition of a cell, a positive electrode is put in superfluously, and it was made to be regulated by the capacity of a negative electrode. Subsequently, the cycle property was investigated about the produced cell. A result is shown in drawing 7.

[0068] Except having used for the negative electrode what pierced the carbon electrode obtained by the same operation as example 15 example 9 to 15mmphi (thickness of 0.5mm), the cell was produced like the example 14 and the cycle property was investigated. A result is shown in drawing 7.

[0069] It is the carbon electrode obtained by the same operation as example 16 example 2 7x4mm 2 It started in the size and considered as the negative electrode. 350 micrometers and the active material density of the carbon electrode at this time of the thickness of the negative electrode at that time were 1.02 g/cm<sup>3</sup>.

[0070] Subsequently, as a positive active material, weighing capacity of a lithium carbonate, cobalt carbonate, and the antimony trioxide was carried out, respectively so that it might be set to 1:0.95:0.05 by the ratio of a lithium atom, a cobalt atom, and an antimony atom. After mixing this with a mortar, it calcinated at 900 degrees C among air for 20 hours, and the powder of a positive active material was obtained by grinding with a mortar after that. This active material is  $\text{LiCo}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$ . It had composition. Thus, the positive electrode was produced by the same operation as an example 14, using the obtained material as a positive-electrode material.

[0071] It is the positive electrode obtained by making it such 7x4mm 2 It started in the size and has arranged on both sides of a negative electrode. It was obturated by heat weld using the laminate film which consists of aluminum, and the thin shape cell shown in drawing 8 was produced. here -- the inside of drawing 8, and 9 -- in a negative electrode and 10, a positive-electrode collecting electrode plate and 13 show the negative-electrode collecting electrode plate, and, as for a positive electrode and 11, 14 shows the lamination pack, as for a separator and 12 The cycle property of the obtained cell was investigated. A result is shown in drawing 7.

[0072] The carbon electrode produced by the same operation as the example 1 of example of comparison 5 comparison was pierced in the size of 15mmphi, and the coin type cell was produced by the same method as an example 14. The cycle property was investigated about the obtained cell. A result is shown in drawing 7.

The carbon electrode produced by the same operation as the example 2 of example of comparison 6 comparison was pierced in the size of 15mmphi, and the coin type cell was produced by the same method as an example 14. The cycle property was investigated about the obtained cell. A result is shown in drawing 7.

[0073] The coin type cell was produced by the same method as an example 14 except using the carbon electrode of example 17 example 10. The cycle property was investigated about the obtained cell. A result is shown in drawing 9.

The coin type cell was produced by the same method as an example 14 except using the carbon electrode of example 18 example 13. The cycle property was investigated about the obtained cell. A result is shown in drawing 9.

The coin type cell was produced by the same method as an example 14 except using the carbon electrode of example 19 example 1. The cycle property was investigated about the obtained cell. A result is shown in drawing 9. The example 17 which used the three-dimensional structure object for the carbon electrode can raise the number of cycles more to the rechargeable battery of an example 19 so that drawing 9 may show. Furthermore, if the carbon electrode which a graphite particle is filled up with and compressed at a three-dimensional structure object, and infiltrated the carbon precursor and made it sinter after that like an example 18 is used, the number of cycles can be raised more.

[0074]

[Effect of the Invention] Since a crystalline carbon material lower than a graphite particle and this graphite particle is

sintered and it is characterized by the bird clapper on the metal charge collector which has a catalysis to carbonaceous graphitization, or under an intervention, side reaction, such as decomposition of an ion conductor, is suppressed and the carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries of this invention has first-time good charge-and-discharge efficiency, when it is used for a non-drainage system rechargeable battery. Moreover, since the graphite particle is sintered on the carbon material used as an active material, and a metal charge collector, or under the intervention, an energy density is high and a cycle property is good. Since the front face of a carbon electrode becomes that above-mentioned side reaction suppressed from the carbon material of low crystallinity, this is considered to be for insertion and desorption of a lithium to tend to take place. Furthermore, since the carbon material of low crystallinity eases the expansion contraction accompanying insertion and desorption, also mechanically, it excels again. Moreover, since a binder is not included in a carbon electrode, there is flexibility also in drying temperature, and shortening of time etc. is expectable if it dries at an elevated temperature.

[0075] Furthermore, the average spacing (d002) of the field according [ a graphite particle ] to an X-ray wide angle diffraction method (002) can obtain the carbon electrode of high capacity more, when the microcrystal thickness (Lc) of 0.335-0.340nm and the direction of a field (002) is [ the microcrystal thickness (La) of 10nm or more and the direction of a field (110) ] 10nm or more. Moreover, by the bird clapper, since it can heat-treat at low temperature, the carbon electrode which consists of a metal charge collector without the bad influence by heat treatment can be obtained from the alloy with which the metal charge collector which has a catalysis to carbonaceous graphitization contains iron, nickel, cobalt, or one or more them.

[0076] Furthermore, in a heat treatment process, carbide cannot be easily formed for the metal charge collector which has a catalysis to carbonaceous graphitization of a bird clapper from the three-dimensional structure object of nickel, and a carbon electrode cheap also in cost is obtained. moreover -- while being able to raise the density of the active material in a carbon electrode -- an active material -- adhesion -- good -- maintenance \*\*\*\* -- since things are made, a cycle property can be raised Moreover, a three-dimensional structure object can fully maintain the intensity of the current collection effect and an electrode etc. by consisting of 60 - 95% of a void content, and/or a matrix-like metal wire of a 20-200-micrometer size. moreover, the density of the active material contained in a carbon electrode -- increase \*\*\*\* -- things are made Since the non-drainage system rechargeable battery of this invention consists of a negative electrode, a positive electrode, and an ion conductor at least and it is characterized by a negative electrode being a carbon electrode for non-drainage system rechargeable batteries of the above-mentioned publication, an energy density becomes it is high and possible [ obtaining the non-drainage system rechargeable battery excellent in a cycle property and safety ].

[0077] The manufacture method of the carbon negative electrode for non-drainage system rechargeable batteries of this invention consists of two kinds of following methods. First, it is characterized by sintering a graphite particle and a carbon material on a metal charge collector or under mediation by mixing the precursor of a carbon material with a graphite particle, and calcinating, after making the metal charge collector which has a catalysis to carbonaceous graphitization support the mixture subsequently. Moreover, it is characterized by sintering a graphite particle and a carbon material under metal charge collector mediation by making a metal charge collector support a graphite particle, infiltrating the precursor of a carbon material and subsequently to a metal charge collector, calcinating it by filling up with and compressing a graphite particle into the metal charge collector which consists of a three-dimensional structure object which has a catalysis to carbonaceous graphitization.

[0078] Therefore, that what is necessary is just to heat-treat a carbon precursor in an inert atmosphere, according to the effect of a catalysis, heat treatment at low temperature may be used, and it can use as a carbon electrode as it is. Therefore, a manufacturing process is simple and can make cost cheap. Moreover, the density of the active material contained in a carbon electrode can be raised by the latter method, and the carbon electrode of high capacity density can be obtained more. Furthermore, since a carbon electrode can be manufactured with sufficient homogeneity, dispersion between carbon electrodes can be suppressed. Therefore, the reliability at the time of using it for a rechargeable battery improves.